

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques-Paul ROBIN

Ingénieur Chimiste E.S.C.I.L.

Ingénieur de Recherches - Société d'Electrochimie - UGINE

PREMIÈRE THÈSE. — RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION ET LA STABILITE
DE QUELQUES SOLUTIONS SOLIDES A BASE D'OXYDES
DE COBALT.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Décembre 1953 devant la Commission d'examen

M. CHAUDRON..... *Président*

Mlle CAUCHOIS..... }
M. BENARD..... } *Examineurs*

1953



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552217_0041

T H E S E S

Présentées devant la Faculté des Sciences

de l'Université de Paris

par Jacques Paul R O B I N

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.
Ingénieur de Recherches de la Société d'Electrochimie-Ugine

pour l'obtention du grade

de Docteur ès Sciences Physiques

1^{ère} Thèse : Recherches sur la constitution et la stabilité
de quelques solutions solides à base d'oxydes
de cobalt.

2^{ème} Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 Décembre 1953

devant la Commission d'Examen

M. Georges CHAUDRON.....Président

Melle Yvette CAUCHOIS }
M. Jacques BENARD } Examineurs



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géographie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LEVY	T	Physiologie comparée.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.
De BROGLIE	T	Théories physiques.
JOB	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.
PERES	T	Mécanique des fluides et applications.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.
DUPONT	T	Théories chimiques.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABE	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et relative.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Géologie.
ROCARD	T	Physique.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N. Supérieure).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FA VARD	T	Mécanique générale.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Melle COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
CHRETIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI	T	Génétique.

WURMSER	T	Biologie-physico-chimique.
RIVIERE		Géologie (P.C.B.)
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
LUCAS	T	Physique.
A. THOMAS	T	Evolution des êtres organisés.
ARNULF		Optique appliquée.
Max MORAND		Physique.
SOLEILLET	T	Physique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
FROMAGEOT	T	Chimie-Biologique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.
JANET	T	Mathématiques générales.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.).
EICHHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
De CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
THELLIER		Physique du Globe.
AUDUBERT		Electrochimie.
L'HERITIER		Génétique.
GRIVET	T	Radio Electricité.
PONCIN	T	Mécanique des fluides.
THIRY	T	Mécanique appliquée.
DUBREIL	T	Méthématiques générales.
QUELET	T	Chimie (P.C.B.).
CAGNIARD		Géophysique appliquée.
CHAMPETIER		Chimie appliquée.
CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT		Physique (P.C.B.).
WIEMANN	T	Chimie (P.C.B.).
JACQUINOT	T	Physique (P.C.B.).
VASSY		Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES		Théories physiques.
M. PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL		Chimie (P.C.B.).
HOCART	T	Minéralogie.
J.-P. MATHIEU		Physique (P.C.B.).
COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.).
MAY		Biologie animale (P.C.B.).
CHOQUET		Calcul différentiel.
FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
GUINIER		Physique (P.C.B.).
JOST		Biologie (P.C.B.).
FORTET		Calcul des Probabilités.
SCHWARTZ		Méthodes mathématiques de la Physique.

Secrétaire Général Ch. MONNIER

A MES PARENTS

A MES MAITRES
et plus particulièrement à
Monsieur le Professeur BENARD

"Cherchez, et vous trouverez"
(Matthieu VII , 7)

I N T R O D U C T I O N

Les recherches que nous nous proposons de décrire ici se rapportent essentiellement à l'étude de la structure et de la stabilité de certaines familles d'oxydes mixtes apparentés à l'oxyde de cobalt Co_3O_4 .

L'idée qui nous a guidé est la suivante : étant donné un composé dont l'édifice cristallin est caractérisé par une symétrie, des dimensions et un mode de répartition déterminés des différentes sortes d'ions qu'il renferme, quelle est l'incidence du remplacement de certains de ces ions par des ions étrangers sur ces caractéristiques structurales et sur la stabilité ?

De très nombreuses recherches ont été entreprises, tant en France qu'à l'étranger, sur l'aspect purement physique de ce problème : de telles substitutions entraînent en effet, même lorsqu'elles interviennent en de très faibles proportions, des variations extrêmement importantes de propriétés physiques : de conductibilité électrique et de propriétés magnétiques, en particulier. Toutefois, dans la plupart de ces travaux, on n'a porté qu'une attention assez limitée à la structure cristalline et à la constitution chimique des phases étudiées.

Pour notre part, nous nous sommes proposés, dans le cas particulier choisi, d'examiner en détail le second aspect de ce problème. L'intérêt d'une semblable recherche est de deux ordres : il est théorique d'une part, car la connaissance des changements de propriétés que l'échange d'un ion par un autre apporte dans un composé, peut nous renseigner sur sa constitution et la nature même des forces qui en assurent la stabilité, mieux qu'une étude même approfondie du seul composé fondamental pur. L'aspect technique, d'autre part, n'est pas moins intéressant car les propriétés nouvelles qui apparaissent du fait de ces substitutions se prêtent à des applications d'un très grand intérêt. En effet, l'obtention sûre et régulière de corps répondant à certaines propriétés désirées n'a de chance d'être réalisée que si l'on possède au préalable des connaissances suffisantes sur la constitution des systèmes de phases en fonction de leur composition, de la température et éventuellement de la pression.

Les techniques que nous avons utilisées sont les suivantes : 1°- pesée continue en thermobalance. 2°- détermination de points de Curie. 3°- diffraction des rayons X par les méthodes des poudres, soit avec le dispositif ordinaire de Debye-Scherrer (échantillon central), soit en chambre de Seeman-Bohlin associée à un monochromateur à cristal courbe, soit en opérant en retour avec étalon pour la détermination précise des paramètres cristallins. Ces techniques, dont certaines sont récentes, ont été développées dans d'autres

publications et nous ne nous étendrons pas à leur sujet. Aussi , après le bref rappel de quelques généralités (chap. I et V), nous exposerons directement les résultats expérimentaux.

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'étude des conditions de préparation (chap. II) et de la nature (chap. III) des oxydes mixtes que forment les oxydes de cobalt avec les oxydes de fer au degré maximum d'oxydation à l'air. Le chapitre IV étudie plus spécialement les propriétés de certains de ces oxydes.

La seconde partie étudie les mêmes problèmes, mais dans les cas où les partenaires des oxydes de cobalt sont l'oxyde de nickel (chap. VI), la magnésie (chap. VII) et l'oxyde de zinc (chap. VIII). Enfin, dans le dernier chapitre (chap. IX) l'ensemble des résultats est discuté.

Ce travail a été effectué en partie à la Faculté des Sciences de Lyon, en partie à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, au laboratoire de Monsieur BENARD, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris. Et je ne sais comment remercier mon Maître pour toute la joie que j'ai pu trouver à travailler dans son laboratoire, à y apprendre le métier de chercheur et y découvrir la beauté de la science. Aussi, il m'est très agréable de lui exprimer ma vive gratitude, non seulement pour les conseils techniques qu'il m'a toujours très largement dispensés, mais aussi pour cette formation humaine dont un jeune a tant besoin et qu'il a contribué à développer.

Je voudrais également remercier Monsieur CHAUDRON, Directeur du Laboratoire Central des Traitements Chimiques et de l'Ecole Nationale Supérieure de Paris, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, pour m'avoir permis d'effectuer un stage fructueux dans son laboratoire de Vitry sur Seine et avoir bien voulu accepter de présider mon jury de thèse. Je n'oublierai pas ses encouragements toujours si paternels.

Je remercie Mademoiselle CAUCHOIS, Directrice de l'Institut de Chimie Physique et Professeur à la Faculté des Sciences de Paris pour avoir si aimablement accepté de faire partie de mon jury.

Je n'oublie pas non plus les Maîtres que j'ai eus au cours de mes études lyonnaises, en particulier Monsieur le Professeur PARIS et Monsieur le Professeur PRETTRE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon : ils m'ont toujours manifesté un intérêt qui m'a profondément touché et encouragé.

Le Société d'Electrochimie-Ugine m'a fait l'honneur de m'engager dès le début de ce travail, m'offrant ainsi le moyen de vivre et subvenant aux frais de recherches et de thèse. Aussi, je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à la Direction de la Société et plus particulièrement à mes chefs directs , Monsieur LAMBERTON et Monsieur LONG , Directeurs du Service Général des Recherches. De plus, je suis très sensible au climat si favorable à

la recherche qui règne dans la Société, et qui ajoute beaucoup aux conditions matérielles de travail.

Enfin, je n'aurai garde d'oublier mes parents. Je sais combien je leurs dois pour les études qu'ils m'ont permis de faire et pour leur affection, et je voudrais remercier tout particulièrement mon père, chimiste lui-même, pour m'avoir orienté vers cette science, un peu malgré moi, et me l'avoir fait aimer.

PREMIERE PARTIE

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION

DES OXYDES MIXTES DE COLBALT ET DE FER

CHAPITRE I

G E N E R A L I T E S

L'étude des oxydes mixtes de cobalt et de fer, qui constitue l'objet de cette première partie, nécessite la connaissance préalable des différents oxydes purs de cobalt et de fer. Nous pensons donc utile de rappeler brièvement ici leurs principales propriétés.

OXYDES DE COBALT -

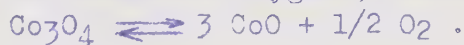
Protoxyde de cobalt : CoO.

Cet oxyde est obtenu facilement par décomposition à l'air de tous les sels de cobalt, à une température supérieure à 900°C. Sa structure est cubique à faces centrées, du type NaCl; le paramètre de sa maille cristalline (arête du cube élémentaire) vaut $a = 4,252 \text{ \AA}$.

Oxyde mixte de cobalt : Co₃O₄ .

On l'obtient par oxydation de CoO à l'air à température modérée (500 à 700°C) ou par calcination à l'air des sels de cobalt facilement décomposables dans le même domaine de température (chlorure, nitrate, carbonate, formiate, oxalate).

Au-dessus de 900°C, à la pression ordinaire, Co₃O₄ se décompose en protoxyde de cobalt et oxygène, selon la réaction :



L'oxyde mixte de cobalt a la même structure que MgAl₂O₄ ou spinelle. Cette structure appartient également au système cubique, mais elle est plus complexe que celle de CoO. Le paramètre cristallin vaut ici $a = 8,070 \text{ \AA}$.

La structure de spinelle est commune à un assez grand nombre d'oxydes mixtes métalliques (appelés généralement des spinelles) de forme générale $\text{X Y}_2 \text{O}_4$, dans laquelle X peut représenter un cation bivalent, Y étant un cation trivalent, ou bien X un cation tétravalent, Y étant alors un cation bivalent. Les renseignements de la littérature relatifs à Co₃O₄ ne nous permettent pas de savoir si ce composé a pour formule $\text{Co}^{2+} \text{Co}_2^{3+} \text{O}_4$ ou $\text{Co}^{4+} \text{Co}_2^{2+} \text{O}_4$, autrement dit si le cobalt de valence supérieure à II qu'il contient est trivalent ou tétravalent.

Un autre problème relatif à la structure de spinelle et qui fait l'objet de nombreuses discussions est celui de la répartition des cations X et Y à l'intérieur de la maille cristalline . Cette maille est assez compliquée, renferme 32 oxygènes, 16 Y et 8 X ; les anions sont volumineux (1,35 Å de rayon ionique) et ils se

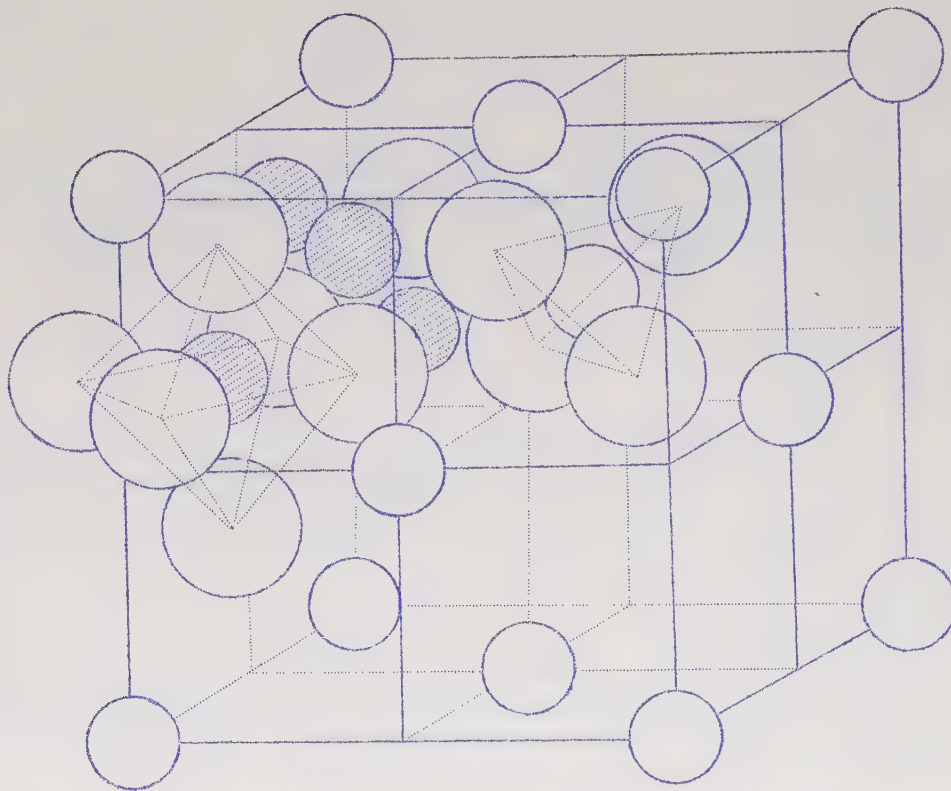


Figure 1

Représentation simplifiée de la structure de spinelle
(d'après VERWEY et coll.- 26)

disposent de telle sorte qu'ils laissent entre eux des vides dans lesquels on admet que les cations peuvent trouver place (le rayon ionique des cations les plus gros n'excède pas $0,85\text{\AA}$). Ces vides ou lacunes, constituent donc pour les cations des sites cristallographiques; la disposition des anions O^{2-} permet d'en trouver de deux sortes : des lacunes tétraédriques ou sites A ou f, au nombre de 8 par maille cristalline; et des lacunes octaédriques, ou sites B ou c au nombre de 16 par maille cristalline. Les premières sont délimitées par un assemblage tétraédrique des oxygène, les secondes par un assemblage octaédrique (fig. 1).

On désigne sous le nom de spinelles normales un oxyde mixte dans lequel les 8 X occupent les 8 sites A et les 16 Y les 16 sites B; au contraire, un composé dans lequel les 8 sites A sont occupés par 8 Y et les 16 sites B par les 8 X et les 8 Y restants est appelé spinelles inverses (1); enfin dans le cas où l'on observe une répartition comprise entre ces deux cas limites, on dit avoir affaire à un spinelles partiellement inverse.

Dans le cas de Co_3O_4 , ne connaissant pas l'état exact de valence des ions, nous ne pouvons savoir si ce composé doit être classé parmi les spinelles normales ou inverses. Toutefois selon VERWEY (27) l'absence de propriétés semiconductrices laisse penser que si Co_3O_4 est constitué d'ions bivalents et trivalents, ce doit être un spinelle normal; et s'il est constitué d'ions bivalents et tétravalents, ce doit être un spinelle inverse ordonné. Le cas du spinelle normal avec Co^{2+} et Co^{4+} est laissé de côté en raison de la plus grande stabilité du réseau inverse ordonné, comme le montrent les calculs d'énergie réticulaire (26).

OXYDES DE FER -

Sesquioxyde de fer rhomboédrique : $\text{Fe}_2\text{O}_3(\alpha)$.

Il est identique à l'oxyde de fer naturel : l'hématite. On l'obtient par décomposition des sels de fer au-dessus de 700°C à l'air, ou calcination des hydrates de fer dans les mêmes conditions. Sa structure est rhomboédrique, du type $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$ (corindon).

Magnétite : Fe_3O_4 .

Cet oxyde existe dans la nature et jouit de la propriété très anciennement connue d'être fortement ferrimagnétique. On peut le préparer par réduction du sesquioxyde rhomboédrique par des mélanges hydrogène-vapeur d'eau ou oxyde de carbone-gaz carbonique, dans certaines conditions déterminées de température et d'atmosphère réductrice. (5 a).

Sa structure est cubique, du type spinelle; l'arête de la maille du cube élémentaire vaut $a = 8,385 \text{\AA}$. Comme on ne connaît que deux états de valences du fer, on identifie, dans la formule générale des spinelles X à Fe^{2+} et Y à Fe^{3+} . D'autre part, la semiconductibilité importante et les propriétés magnétiques de ce composé ont prouvé

qu'il doit être classé parmi les spinelles inverses (27) . On peut donc écrire sa formule $\text{Fe}^{3+} (\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}) \text{O}_4$.

Sesquioxyde de fer cubique : Fe_2O_3 (γ) .

Cette variété de sesquioxyde est préparée par oxydation de la magnétite à l'air, à température peu élevée ($200 - 250^\circ\text{C}$) (2-16). Elle est également constituée par des cristaux cubiques à structure de spinelle dont le paramètre cristallin est $a = 8,320 \text{ \AA}$. (13) On admet que dans ce composé, le réseau anionique d'oxygène est le même que dans tous les autres spinelles; seul le réseau cationique est différent, du fait de l'existence d'ions uniquement trivalents Fe^{3+} et de l'obligation de conserver la neutralité électrique de l'ensemble. Par analogie avec les autres spinelles, on peut écrire la formule de celui-ci $\text{Fe}_{8/3}\text{O}_4$; le réseau cationique ne comprend plus que $21 \frac{1}{3}$ cations et constitue de ce fait un réseau lacunaire. Ce composé est thermiquement instable et tend à se transformer irréversiblement en la variété rhomboédrique, mais on peut l'observer sous une forme métastable à des températures ne dépassant pas 500 à 600°C .

Protoxyde de fer : FeO .

Cet oxyde s'obtient, comme la magnétite, par réduction de l'oxyde ferrique par des mélanges réducteurs $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CO} - \text{CO}_2$ et dans certaines conditions de température et de composition des mélanges gazeux. (6a).

On constate qu'il ne répond qu'exceptionnellement à la formule FeO (17 - 3b - 7); selon les conditions de préparation, il contient un plus ou moins grand excès d'oxygène par rapport au fer, ce que l'on peut représenter par $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ ou $\text{FeO}_{1+\xi}$; c'est un composé non stoechiométrique (3c).

Il donne des cristaux de structure cubique à faces centrées type NaCl , mais dont le paramètre cristallin varie en fonction du rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{O}}$.

Au-dessous de 575°C , le protoxyde de fer est instable et tend à se décomposer en magnétite et fer, conformément à la réaction (6 b).



CHAPITRE II

PREPARATION DES OXYDES MIXTES PAR DECOMPOSITION DES

OXALATES DE FER ET DE COBALT

Les oxalates métalliques, tels que l'oxalate de fer ou l'oxalate de cobalt, peuvent être préparés aisément par précipitation à partir de solutions : on obtient ainsi des solides pulvérulents, assez lourds, qui décantent bien et dont les particules sont suffisamment grosses pour être retenues sans difficulté par les filtres. Après séchage vers 105 - 110°C, ces oxalates répondent à la formule $M C_2O_4, 2H_2O$; ils conduisent à des oxydes métalliques purs après chauffage dans des conditions telles que la formation de carbure ne se produise pas.

Cette propriété, jointe à la facilité d'obtention de tels oxalates nous a donné l'idée de préparer des oxalates mixtes de cobalt-fer, dans l'espoir d'obtenir après décomposition, des oxydes mixtes de cobalt-fer. A notre connaissance, ce procédé n'avait pas encore été utilisé ; toutefois, comme on ne connaît que peu de choses de ces oxalates, nous avons cru bon d'examiner d'abord comment ils se déshydratent et se décomposent.

Préparation de l'oxalate de fer et de l'oxalate de cobalt.

Nous avons opéré la précipitation des oxalates par addition à 200 à 300 cm³ d'une solution aqueuse bouillante de 0,1 mole de chlorure ferreux ou de nitrate de cobalt, d'une solution moléculaire bouillante d'oxalate d'ammonium, en léger excès par rapport à la quantité théorique.

Les précipités sablonneux que l'on obtient sont lavés d'abord par décantation avec de l'eau chaude, puis sur filtre. Ils sont ensuite séchés à l'étuve à 105 - 110°C .

Dans le cas du fer, le fait de porter à l'ébullition la solution de chlorure ferreux, l'oxyde et l'hydrolyse, mais, par addition d'oxalate d'ammonium, seul précipite l'oxalate ferreux, exempt d'ions ferriques. On peut avantageusement remplacer le chlorure ferreux par du sulfate de fer II et d'ammonium (sel de Mohr), qui est beaucoup plus stable à l'égard de l'oxydation.

Déshydratation et décomposition d'oxalates à l'air et en atmosphère d'azote.

Nous avons enregistré, à l'aide d'une thermobalance Chévenard, les variations de poids de ces oxalates lors d'un chauffage progressif à l'air. Les courbes obtenues dépendent de la vitesse de chauffage,

de la quantité de produit utilisé pour chaque essai et de la forme des capsules. Nos résultats, bien reproductibles, ont été obtenus avec une montée de température de 100° par heure et 200 à 220 mg d'échantillon, dans de petites capsules en biscuit de même modèle (diamètre = 25 mm forme basse).

Dans le cas de l'oxalate de fer, on observe (fig. 2) que ce chauffage ne produit pas de variations de poids jusqu'à 150° ; au-dessus de cette température, a lieu une perte de poids correspondant à la déshydratation progressive de l'oxalate; entre 205 et 210°C se produit une perte de poids très rapide attribuable à sa décomposition. Le résidu que l'on obtient est constitué, d'après l'examen aux rayons X, par du sesquioxyde de fer cubique (γ) souillé d'un peu de sesquioxyde rhomboédrique (α). Si l'on élève la température, le sesquioxyde cubique se transforme en sesquioxyde rhomboédrique, irréversiblement, et cette transformation qui ne donne lieu à aucune variation de poids, est complète au-dessus de 500°C.

Dans le cas de l'oxalate de cobalt (fig. 2) il n'y a pas non plus de variations de poids jusqu'à 145°C ; au-dessus de cette température, se produit une perte de poids d'abord rapide, puis beaucoup plus lente se traduisant sur les courbes par une partie rectiligne inclinée (segment A.B.) ; dans toute cette région on n'observe que la déshydratation de l'oxalate; au-dessus de 260°C (point B) la perte de poids redevient rapide et correspond à la décomposition; le produit final obtenu est l'oxyde Co_3O_4 . Si l'on élève encore la température on observe à 900°C une nouvelle perte de poids qui correspond à la dissociation réversible de Co_3O_4 en protoxyde



La partie rectiligne inclinée de cette courbe de thermopésée ne correspond pas à un état d'équilibre car si, à partir d'un point de AB, on laisse le produit à température constante, il continue à se déshydrater et finit par se décomposer. Il semble que ce phénomène concorde avec les difficultés souvent observées pour le départ de la dernière fraction de l'eau d'un composé hydraté, au cours d'un chauffage.

Nous avons essayé de suivre ce départ d'eau à l'aide des examens aux rayons X. Cette étude était facilitée par l'observation de systèmes de raies de diffraction différents pour les oxalates dihydratés et les oxalates anhydres, comme le montrent les tableaux 1 et 2 qui contiennent les résultats des mesures effectuées sur nos clichés. Notons qu'on ne connaît pas actuellement les structures de ces oxalates.

Pour des produits dont la déshydratation avait été interrompue avant d'atteindre le point A, nous avons observé, à côté des raies de diffraction de l'oxalate dihydraté, qui disparaissent au fur et à mesure qu'on s'approche de A, l'apparition du système de raies de l'oxalate anhydre.

perte de poids %

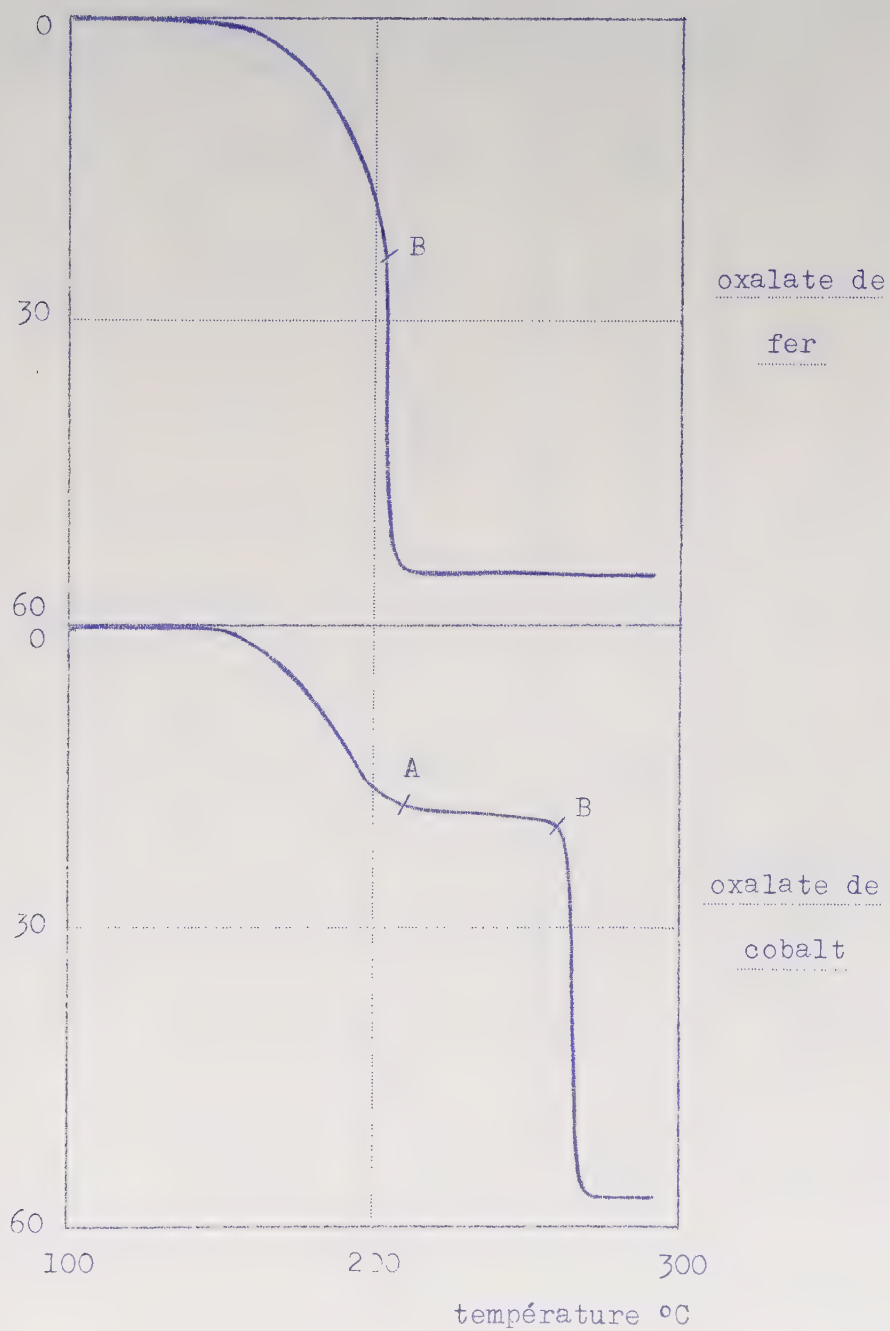


Figure 2

Déshydratation et décomposition
des oxalates en thermobalance, à l'air.

TABLEAU I

Comparaison des équidistances (en Å) observées sur les diagrammes de diffraction des rayons X des oxalates dihydratés de :

Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
4,89	4,79 4,68	4,77 4,68	4,73 (épaisse)	4,71 (épaisse)	4,76 4,65
3,84	3,90 3,61	3,86 3,62 3,58	3,90 3,68	3,88	3,92 3,55
3,32					
3,17					
	2,98 2,81(?) 2,67 2,64	2,99 2,77 2,64 2,60	2,97	2,96	2,84 2,64
2,55			2,55	2,51	2,54
2,49					
2,45					
2,37	2,40(?) 2,28				
		2,25	2,22		2,23
2,09	2,14 2,12	2,12 2,10	2,09	2,06	2,09 2,07
2,03	2,03	2,02			2,03

TABLEAU II

Comparaison des équidistances (en Å) observées sur les diagrammes de diffraction des rayons X des oxalates anhydres de :

Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
	5,85				
	5,58				
5,24					
4,96	4,93				
		(4,49)	(?)	(4,41)	4,74
3,98					
	3,72	(3,72)	(3,72)	(3,72)	3,80
	3,55				
(3,19)					
	2,94				(2,98)
(2,87)					
(2,73)	2,80				(2,79)
	2,76				
(2,56)					(2,56)
(2,43)					
(2,32)	2,29	(2,41)	(2,39) (2,34)	(2,35)	(2,36)
					(2,22)
		(2,16)	(2,17)	(?)	(2,17)
	2,02				
	1,92				
	1,87				

* Les valeurs entre parenthèses n'ont pu être déterminées avec précision à cause du manque de netteté des raies.

Pour des produits déshydratés jusqu'en un point compris entre A et B , le cliché de diffraction des rayons X correspond uniquement à l'oxalate anhydre.

IL EST DONC PERMIS DE PENSER QUE CE CHANGEMENT DE STRUCTURE CRISTALLINE EST RESPONSABLE DU CHANGEMENT D'ALLURE DE LA COURBE DE DESHYDRATATION, LA VAPEUR D'EAU QUI DOIT DIFFUSER A TRAVERS L'EDIFI-CE CRISTALLIN POUR SE DEGAGER NE LE FAISANT PROBABLEMENT PLUS AVEC LA MEME FACILITE DANS L'OXALATE ANHYDRE QUE DANS LE DIHYDRATE D'ORIGINE.

NOTONS QU'A AUCUN MOMENT, IL N'EST POSSIBLE D'OBSERVER UN PALIER HORIZONTAL CARACTERISTIQUE DE L'OXALATE ANHYDRE , STABLE A L'AIR A CHAUD; POUR PREPARER DE L'OXALATE DE COBALT , OU DE FER , ANHYDRE, IL FAUT OPERER LA DESHYDRATATION PAR CHAUFFAGE SOUS VIDE A TEMPERATURE MODEREE (ENVIRON 200°C).

Lorsqu'on réalise la thermogravimétrie de l'oxalate de fer ou de l'oxalate de cobalt en atmosphère d'azote, dans les mêmes conditions de prise d'essai et de vitesse de chauffage, on observe la même allure pour la courbe de déshydratation, alors que la décomposition est ralentie; toutefois les produits obtenus en fin d'opération, vers 500°C, sont toujours du sesquioxyde de fer (γ et α) et du Co_3O_4 .

Dans les mêmes conditions (22 c) les oxalates de Mg , Mn , Ni et Zn , donnent des courbes de thermopésée ayant même allure générale que celle de l'oxalate de cobalt : les principales caractéristiques de ces courbes sont résumées dans le tableau III .

Décomposition des oxalates sous vide et par chauffage brusque à l'air.

Considérant que les courbes de déshydratation-décomposition précédentes ne donnent que la résultante d'un phénomène complexe dans lequel doivent intervenir la décomposition des oxalates et l'oxydation des produits primaires de leur décomposition, nous avons essayé de déterminer la nature de ces produits primaires. Dans ce but, nous avons eu recours à des chauffages sous vide et à des chauffages rapides à 750°C dans l'air.

1 - Chauffage sous vide.

Nous avons opéré, soit par chauffage des oxalates hydratés en température croissante, à la vitesse de 200°C/heure, soit par chauffage isotherme des oxalates préalablement déshydratés.

Nous avons obtenu, pour l'oxalate de fer, un mélange de fer α et de Fe_3O_4 par chauffage jusqu'à 500°C, et du protoxyde par chauffage isotherme à 750°C.

A la suite des deux traitements, l'oxalate de cobalt a donné un mélange de cobalt métallique β (magnétique) et de protoxyde. Nous n'avons fait que vérifier à l'aide des rayons X, la nature des phases que nous obtenions, sans chercher à préciser la composition exacte de FeO , bien connu comme composé non stoechiométrique ($3b$). D'autre part la

T A B L E A U III

Oxalates de	Température de début de		Oxydes obtenus	
	déshydratation	décomposition	à l'air	en atmosphère d'azote (vers 500°C)
Mg	175°C	330°C	MgO	MgO
Mn	115	228	en dessous de 480°C : oxydes mal définis 480 à 950°C : Mn_2O_3 au-dessus de 950°C : Mn_3O_4	MnO + Mn_3O_4
Fe	150	203	Fe_2O_3	Fe_2O_3
Co	145	262	jusqu'à 900°C : Co_3O_4 au-dessus de 900°C : CoO	Co_3O_4
Ni	hygroscopique 167	290	NiO	NiO
Zn	122	315	ZnO	ZnO

présence en dessous de 575°C d'un mélange de Fe et Fe₃O₄ provient de la décomposition de FeO dans ce domaine de température suivant la réaction (6b)



2 - Chauffages rapides à 750°C à l'air.

Nous avons porté rapidement nos oxalates à 750° C à l'air, dans la thermobalance, d'une part en suivant le chauffage par un enregistrement photographique, et d'autre part en suivant sur le verre dépoli le déplacement du spot interrompant l'opération au moment opportun, laissant refroidir le produit à l'air et l'examinant aux rayons X.

On constate ainsi que l'oxalate de fer donne FeO qui se réoxyde rapidement en Fe₂O₃, et que l'oxalate de cobalt donne Co β (magnétique) qui se réoxyde rapidement en CoO puis Co₃O₄.

La formation intermédiaire de cobalt métallique magnétique a d'ailleurs été confirmée par l'étude thermomagnétique de la décomposition à l'air de l'oxalate de cobalt.

CES ESSAIS MONTRENT DONC QUE LE MECANISME PRIMAIRE DE LA DECOMPOSITION DE CES OXALATES EST :

a - DANS LE CAS DE L'OXALATE DE FER, UNE REACTION DE FORMATION DE PROTOXYDE, SELON LE SCHEMA :



b - DANS LE CAS DE L'OXALATE DE COBALT, UNE SCISSION DE LA MOLECULE AVEC MISE EN LIBERTE DE METAL :



ET ON OBSERVE DANS LES MEMES CONDITIONS :

a - QUE LES OXALATES DE Mg, Mn ET Zn SE DECOMPOSENT COMME CELUI DU FER, AVEC FORMATION DE PROTOXYDE.

b - QUE L'OXALATE DE Ni, COMME CELUI DE COBALT, CONDUIT AU METAL.

Ces résultats peuvent être interprétés par le calcul thermodynamique élémentaire suivant : l'énergie libre de la réaction (I) est donnée à chaque température par l'équation :

$$\Delta G_{(I)} = \Delta G_{\text{FeO}} + \Delta G_{\text{CO}} + \Delta G_{\text{CO}_2} - \Delta G_{\text{FeC}_2\text{O}_4}$$

dans laquelle les termes du membre de droite sont les énergies libres de formation des composés considérés; on exprime de même l'énergie libre de la réaction (II) :

$$\Delta G_{(II)} = 2 \Delta G_{\text{CO}_2} - \Delta G_{\text{CoC}_2\text{O}_4}$$

La réaction (I) se réalisera de préférence à la réaction (II) si :

$$\Delta G_{(I)} < \Delta G_{(II)}$$

c'est-à-dire si :

$$\Delta G_{MgO} < \Delta G_{CO_2} - \Delta G_{CO}$$

La valeur de $\Delta G_{CO_2} - \Delta G_{CO}$ est donnée, d'après LANGE(18) par l'expression :

$$\Delta G_{(III)} = -67980 + 0,92 T \log T - 0,71 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,68 \cdot 10^5 T^{-1} + 19,25 T$$

calories grammes / molécule gramme.

pour $T = 298^\circ K$ $\Delta G_{(III)} = - 61.400$ calories grammes/molécule gramme.

$$500 \quad - 57.155$$

$$1.000 \quad - 46.612$$

D'autre part, d'après BREWER (4) les énergies libres de formation à $298^\circ K$ des protoxydes métalliques, rapportées à une molécule sont pour :

MgO	de	- 136.000	calories grammes
MnO		- 86.700	
ZnO		- 76.100	
FeO		- 58.300	
NiO		- 51.300	
CoO		- 51.000	

D'après les données relatives à la température de $298^\circ K$, les oxalates de Mg, Mn et Zn doivent bien se décomposer en donnant les protoxydes métalliques, tandis que ceux de Ni et Co conduisent aux métaux. Seul l'oxalate de fer donne lieu à une légère discordance entre le calcul et l'expérience, mais ceci provient sans doute de l'influence du facteur température; le calcul a été effectué pour la température de $298^\circ K$ alors que la réaction de décomposition a lieu au-dessus de $450^\circ K$ et ceci peut avoir une grosse influence sur les énergies libres considérées.

Préparation des oxalates mixtes de cobalt - fer .

Les oxalates mixtes de cobalt-fer ont été préparés par co-précipitation d'une solution d'un sel de cobalt et d'un sel de fer par de l'oxalate d'ammonium à l'ébullition. Le sel de cobalt utilisé a été le nitrate, le sel de fer utilisé a été le chlorure ferreux ou le sulfate de fer II et d'ammonium. On a opéré chaque fois sur une quantité de sel telle qu'on ait $Fe^{2+} + Co^{2+} = 0,05$ à $0,1$ cation gramme, dans 200 à 500 cm³ d'eau distillée, et avec un léger excès

d'oxalate d'ammonium sur la quantité stoechiométrique.

Les quantités de sels ferreux et cobalteux utilisés ont été déterminées de manière à obtenir un oxalate mixte de rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ voisin d'une valeur choisie.

Pratiquement, quand on utilise le chlorure ferreux, il est difficile de préparer à coup sur un oxalate mixte dans lequel les ions Fe^{2+} et Co^{2+} soient dans le rapport exactement prévu, à cause de l'oxydabilité du sel ferreux : une partie des ions Fe^{2+} passant à l'état Fe^{3+} ne précipite pas sous forme d'oxalate; c'est la raison pour laquelle nous avons eu recours au sulfate de fer II et d'ammonium (sel de Mohr) qui est peu oxydable. Pour prévenir une oxydation éventuelle, nous avons effectué la dissolution et la précipitation en milieu acide (5 cm³ d'acide chlorhydrique pur, de densité 1,19) et même avec cette acidité, la précipitation par l'oxalate d'ammonium a lieu sans qu'il soit utile de neutraliser.

Comme les oxalates simples, ces oxalates mixtes décantent et filtrent bien. On les lave d'abord par décantation, avec de l'eau distillée chaude, puis sur filtre. Enfin, on les sèche à 105°C pendant 2 heures.

Les teneurs en fer et en cobalt sont déterminées par analyse chimique.

Analyse chimique des oxalates mixtes de cobalt-fer .

Nous nous intéressons essentiellement à la détermination des proportions relatives des cations dans ces oxalates mixtes et nous exprimons nos résultats en teneur atomique en cobalt pour 100 atomes de fer et de cobalt.

$$\text{Co } \% = 100 \frac{\text{atomes Co}}{\text{atomes (Fe + Co)}}$$

Dans une première opération, après dissolution en milieu sulfurique, nous déterminons le pouvoir réducteur total de l'oxalate mixte vis-à-vis du permanganate de potassium en solution $\frac{N}{10}$



Soit V_1 le volume de permanganate $\frac{N}{10}$ utilisé, rapporté à 100 mg de prise d'essai.

Nous effectuons une seconde opération, selon la teneur en fer, soit sur la même prise d'essai, soit sur une prise d'essai séparée (dans laquelle l'anion a été détruit par du permanganate et le fer, extrait par précipitation à l'état d'hydroxyde par l'ammoniaque et redissous par de l'acide chlorhydrique); elle consiste en le dosage du fer par le même permanganate de potassium $\frac{N}{10}$ après réduction à l'état ferreux par une solution de chlorure stanneux, puis réduction

du léger excès de chlorure stanneux par du chlorure mercurique et addition de sulfate manganéux et d'acides sulfurique et phosphorique (méthode de Zimmermann).

Soit V_2 le volume de permanganate $\frac{N}{10}$ utilisé ainsi et rapporté à 100 mg de prise d'essai.

On déduit de ces chiffres, pour une prise d'essai de 100mg

$$\text{anions} \quad (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-} \quad : \frac{V_1 - V_2}{2} \cdot 10^{-4}$$

$$\text{cations} \quad \text{Co}^{2+} \quad : \frac{V_1 - 3 V_2}{2} \cdot 10^{-4}$$

$$\text{d'où} \quad \text{Co \%} \quad = \frac{100 (V_1 - 3 V_2)}{(V_1 - V_2)}$$

Pratiquement, nous effectuons pour chaque analyse, sur des prises d'essai de 200 à 800 mg, au moins 3 dosages, de façon à obtenir des chiffres concordants. La concordance relative est de l'ordre de 0,2% sur les volumes.

Preuves de l'existence d'oxalates mixtes de cobalt-fer (22 c).

Les systèmes de raies de diffraction des rayons X des oxalates de cobalt et de fer étant assez complexes et très voisins, la preuve de l'existence d'oxalates mixtes de cobalt-fer est malaisée à obtenir par la radiocristallographie.

Par contre, si l'on suit d'une façon continue au cours d'un chauffage progressif de 100°C / heure à l'air, les pertes de poids d'un oxalate de fer, d'un oxalate de cobalt, d'un mélange des deux et d'un oxalate mixte de cobalt-fer, on enregistre respectivement les courbes A, B, C et D de la figure 3. On remarque que le mélange des oxalates donne une courbe que l'on peut considérer comme la résultante des courbes des oxalates purs, compte tenu de leurs proportions relatives : après la déshydratation simultanée de l'oxalate de fer et de l'oxalate de cobalt se produisent deux décompositions, d'abord celle de l'oxalate de fer, puis celle de l'oxalate de cobalt, séparées par l'achèvement de la déshydratation de l'oxalate de cobalt. Au contraire, l'oxalate mixte de cobalt fer donne une courbe où n'apparaît qu'une seule décomposition et que l'on peut considérer comme une figure intermédiaire dans la déformation progressive permettant de passer de la courbe de l'oxalate de fer à celle de l'oxalate de cobalt. Ceci prouve donc la possibilité d'obtenir des solutions solides, entre l'oxalate de fer et l'oxalate de cobalt, sans lacune de miscibilité puisque ce phénomène a été observé pour toutes les compositions utilisées.

Si l'on examine d'autre part aux rayons X le produit de décomposition à l'air après chauffage n'excédant 300°C, du mélange d'oxalate de fer et d'oxalate de cobalt, on obtient un diagramme où apparaissent simultanément les raies de diffraction de Fe_2O_3 et

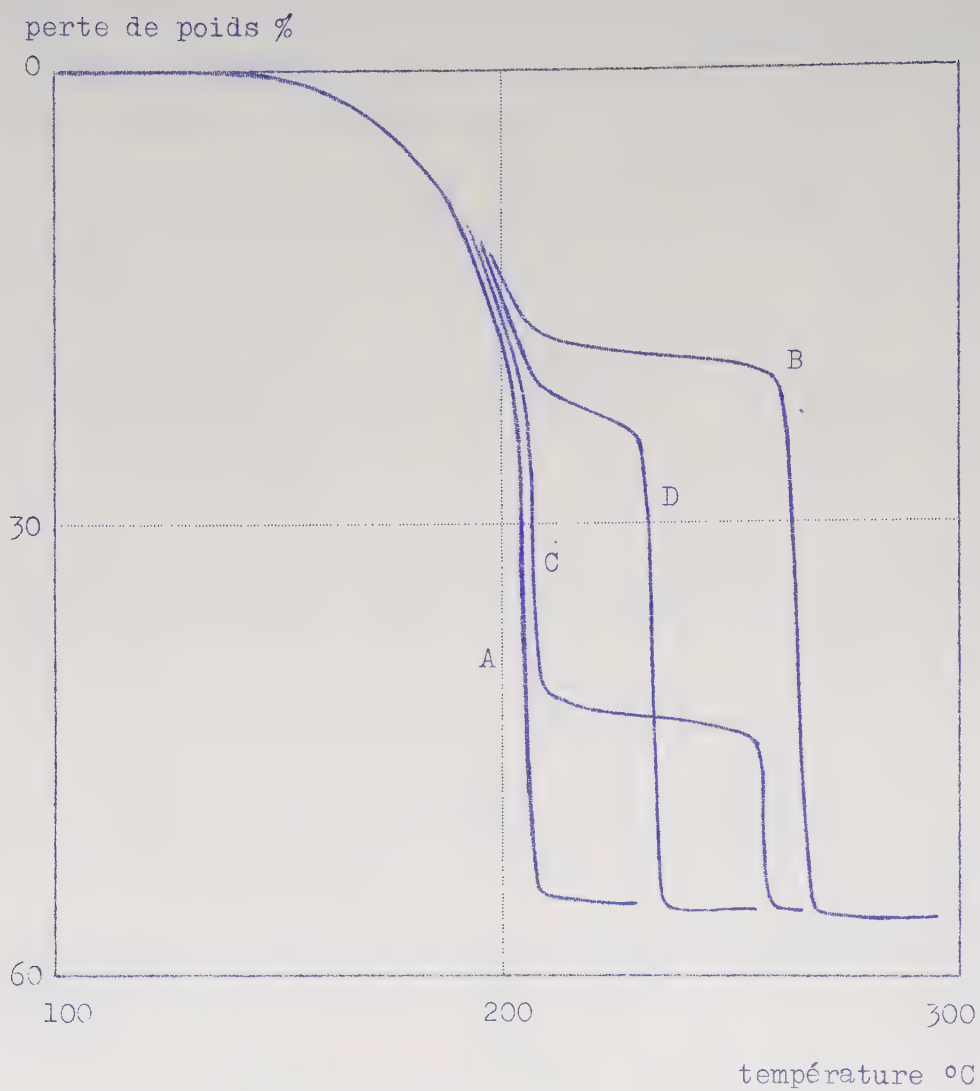


Figure 3

Déshydratation et décomposition
des oxalates en thermobalance à l'air

A - oxalate de fer.

B - oxalate de cobalt.

C - mélange 50/50 d'oxalates de fer et de cobalt.

D - oxalate mixte de cobalt-fer à 50% Co .

de Co_3O_4 . Quant aux produits de décomposition des oxalates mixtes de cobalt-fer, ils ne donnent, dans les mêmes conditions qu'un seul système de raies, d'une phase unique du type spinelle, comme $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ et Co_3O_4 (23 a).

L'étude détaillée de ces oxydes, qui sera faite dans le chapitre suivant, permet également de conclure à l'existence d'une solution solide continue de $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ à Co_3O_4 aux températures peu élevées.

CHAPITRE III

STABILITE ET DIAGRAMME D'EQUILIBRE DES OXYDES MIXTES

DE COBALT ET DE FER

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment on peut obtenir des oxydes mixtes de cobalt fer par chauffage modéré des oxalates mixtes. Nous avons constaté ultérieurement que si l'on porte ces oxydes mixtes à plus haute température, ils se décomposent dans certains domaines de températures et de compositions et peuvent se recomposer en une phase unique dans d'autres domaines. Ceci nous a conduit à étudier systématiquement la stabilité de ces différents oxydes mixtes et de l'exprimer sous forme d'un diagramme d'équilibre.

1 - Composition des échantillons .

Nos échantillons sont constitués par les produits de calcination, dans des conditions que nous décrirons, des différents oxalates mixtes, préparés et analysés comme nous l'avons vu au chapitre II.

Les compositions des échantillons sont données dans le tableau IV.

Elles sont toujours exprimées en teneur en atomes de cobalt pour 100 atomes (Fe + Co) , comme dans le cas des oxalates mixtes; et du fait de la non volatilité des oxydes aux températures où l'on a opéré, et de la conservation des proportions relatives de fer et de cobalt lors de la transformation des oxalates en oxyde, cette teneur en cobalt est donnée par le même chiffre que dans le cas des oxalates mixtes.

2 - Etude qualitative des échantillons en fonction de la température

Nous avons fait subir, soit aux différents oxalates mixtes soit aux oxydes résultant de leur décomposition à des températures modérées, des chauffages isothermes prolongés à l'air.

La durée du chauffage était de 10 heures au moins et a même atteint 72 heures dans certains cas.

Après chauffage, le refroidissement avait lieu simplement à l'air et était suffisamment rapide pour que les produits puissent être considérés comme trempés; et l'on peut admettre que le nombre de leur phase, leur composition et leur structure, après refroidissement, sont les mêmes qu'à la température à laquelle on les a portés.

Nos échantillons, ainsi préparés, ont alors été examinés aux rayons X, soit par la méthode de Debye-Scherrer ordinaire, soit

T A B L E A U I V

Echantillon N°	Teneur en cobalt $\text{Co \%} = \frac{100 \text{ atomes Co}}{\text{atomes (Fe + Co)}}$	Echantillon N°	Teneur en cobalt $\text{Co \%} = \frac{100 \text{ atomes Co}}{\text{atomes (Fe + Co)}}$
1 (Oxalate de fer)	0	9	49,5
2	13,9	10	58,3
3	16,0	11	67,1
4	20,0	12	78,0
5	30,0	13	83,4
6	33,8	14	91,0
7	39,0	15 (oxalate de cobalt)	100
8	41,7		

par la méthode de Seeman-Bohlin, en utilisant un rayonnement rendu strictement monochromatique par réflexion sur un cristal de quartz taillé et courbé. Les rayonnements utilisés sont été ceux du cobalt, du fer ou du chrome.

Ces examens nous ont permis de connaître la nature de la phase ou des phases constituant nos échantillons dans les conditions des expériences. Nous pouvons en résumer les résultats ainsi :

a - AUX TEMPERATURES SUPERIEURES A 400°C ENVIRON, LES OXYDES CONTENANT MOINS DE 30 A 33 % Co SONT BIPHASES ET SE COMPOSENT D'UNE PHASE RHOMBOEDRIQUE DU TYPE $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ ET D'UNE PHASE CUBIQUE DU TYPE SPINELLE ;

b - AUX TEMPERATURES DE 400 A 850°C ENVIRON, LES OXYDES CONTENANT DE 50 A 90 % Co ENVIRON SONT CONSTITUES PAR DEUX PHASES SPINELLE ;

c - AU-DESSUS DE 900°C , LES MEMES OXYDES SONT ENCORE BIPHASES, MAIS CONSTITUES PAR UNE PHASE SPINELLE ET UNE PHASE PROTOXYDE, CUBIQUE A FACES CENTREES, DU TYPE CoO ; DANS CE MEME DOMAINE DE TEMPERATURES, LES OXYDES TRES RICHES EN COBALT (900 A 100 % Co) SONT MONOPHASES ET ONT LA STRUCTURE DU PROTOXYDE CoO ;

d - LES TROIS DOMAINES BIPHASES PRECEDENTS SONT SEPARES PAR UN DOMAINE MONOPHASE CORRESPONDANT A DES ECHANTILLONS A STRUCTURE DE SPINELLE.

3 - Précautions nécessaires pour l'étude qualitative des échantillons.

Ces précautions, que nous avons dû prendre, consistent essentiellement à préparer des échantillons aussi proches que possible de l'état d'équilibre qu'ils doivent atteindre à la température à laquelle on les a soumis. Ceci nécessite souvent des chauffages assez longs.

Nous indiquerons à titre d'exemple qu'un oxyde à 30 % Co reste monophasé après un séjour de 1 heure dans un four à 450°C ; mais au bout de 10 heures à cette même température il donne une phase à structure de spinelle et une phase rhomboédrique du type $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$. De même, un oxyde à 67,1 % Co, monophasé après 2 heures de chauffage à 370°C, apparaît constitué de deux phases à structure de spinelle après 24 heures à la même température.

De tels essais nous ont montré que les oxydes mixtes monophasés de basse température tendent à se décomposer entre certaines limites de compositions (approximativement 0 à 30 % Co et 50 à 90 % Co) ; ils apparaissent donc comme des composés métastables ; les transformations indiquées sont irréversibles aux températures peu élevées.

Aux températures de 800 à 1000°C, les transformations au sein des oxydes restent très lentes, et nous avons reconnu que l'obtention de l'état d'équilibre était plus facile en portant directement des oxalates mixtes, à la température considérée, qu'en portant des

oxydes mixtes préparés à une autre température. Les oxalates mixtes se décomposent par chauffage en protoxyde de fer et cobalt métallique divisés qui réagissent rapidement l'un sur l'autre en s'oxydant; au bout de quelques heures, ils donnent des produits monophasés ou biphasés selon la température mais dont les caractéristiques ne varient plus. Pour être sûr d'avoir des produits en équilibre et bien cristallisés, nous les avons chauffés pendant 10 heures au minimum. De cette façon, nous avons observé qu'un oxalate à 83,4 % Co, par exemple, porté à 790° C conduit à deux oxydes à structure de spinelle; à 860° C, il conduit à un seul oxyde à structure de spinelle et à 980° C, à un oxyde à structure de spinelle et un oxyde cubique à faces centrées, du type CoO.

Les oxydes mixtes, utilisés, comme matières premières permettent d'aboutir aux mêmes résultats mais au bout de temps beaucoup plus longs. Par exemple, un oxyde mixte à 83,4 % Co, monophasé à structure de spinelle, préparé à 860° C, se décompose à 980° C en donnant un autre spinelle, un oxyde cubique à faces centrées, du type CoO et de l'oxygène; mais après 24 heures de chauffage, les rayons X révèlent toujours la présence d'oxyde d'origine incomplètement décomposé. La décomposition complète demande plusieurs jours. Nous avons observé qu'elle était possible et, de plus, réversible (durée de l'essai : 320 heures).

La lenteur d'une telle décomposition semble due à l'inertie des solides bien cristallisés. En effet, la stabilité d'un réseau cristallin dont la régularité est parfaite, est très supérieure à celle d'un réseau imparfait. Les corps qui apparaissent au cours des décompositions d'oxalates précités ont une structure hautement perturbée par suite de la destruction complète de la substance d'origine. Il n'est donc pas surprenant que leur réactivité soit exceptionnelle et qu'ils puissent donner naissance plus rapidement à des systèmes en équilibre.

4 - Détermination des limites des domaines biphasés.

Dans le but de délimiter avec précision les domaines biphasés dont nous avons indiqué l'existence, nous avons mesuré le paramètre cristallin des oxydes monophasés et des phases qui constituent les échantillons biphasés. Nous avons utilisé dans ce but la méthode de diffraction des rayons X en retour, par rapport à NaCl considéré comme étalon, en utilisant le rayonnement du fer. D'après les variations observées, des valeurs du paramètre en fonction de la composition des oxydes monophasés, nous avons calculé les compositions des phases appartenant à un système biphasé. Ces résultats, ainsi que ceux de l'étude qualitative des échantillons en fonction de la température sont représentés sur les figures 4, 5 et 6 et constituent des parties d'un diagramme d'équilibre des oxydes de cobalt et de fer. La composition en atomes de cobalt pour 100 atomes métalliques est portée en abscisse, la température en ordonnée.

a - Domaine des oxydes riches en fer (fig. 4) .

Ces oxydes se dédoublent entre 300 et 500° C en un oxyde

T A B L E A U V

Températures °C	OXYDES MIXTES MONOPHASES		OXYDES BIPHASES	
	Compositions Co %	Paramètres $\pm$ 0,003 Å	Composition globale Co %	Paramètre du spinelle $\pm$ 0,003 Å
720	33,8	8,375	30,0	8,376
1.000	33,8	8,374	20,0 16,0	8,369
	30,0	8,369		

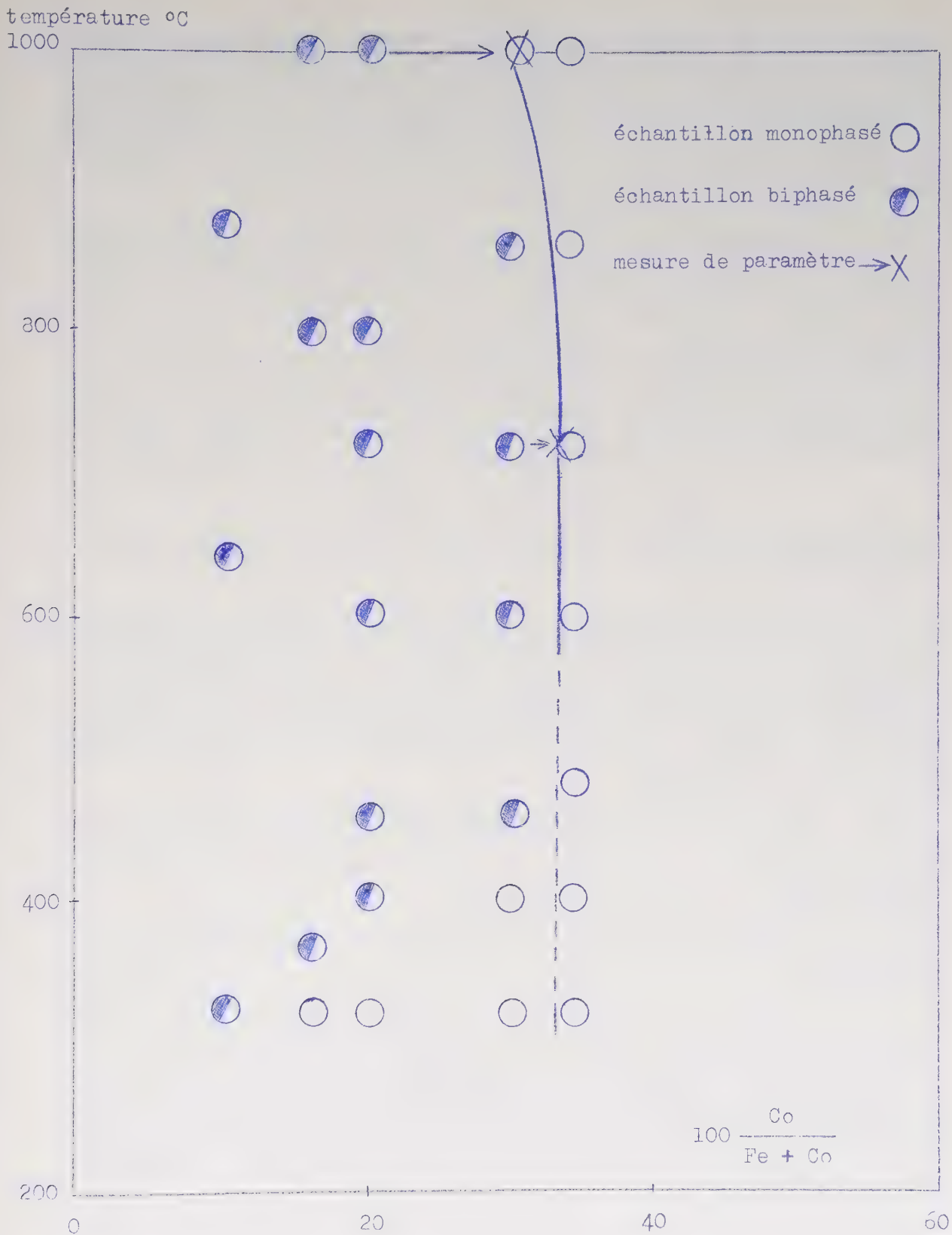


Figure 4

rhomboédrique et un oxyde à structure spinelle. Cette décomposition des phases spinelle de basse température correspond à la transformation de la variété cubique (γ) du sesquioxyde de fer en la variété rhomboédrique (α) stable à toutes températures. Il est bien connu que cette transformation est irréversible; il n'est pas possible de lui faire correspondre une ligne de transformation sur le diagramme d'équilibre que nous cherchons à construire.

Au-dessus de 500°C, nous observons toujours les deux phases rhomboédrique et cubique spinelle; il reste à savoir quelle en est la nature. En ce qui concerne la phase rhomboédrique nous n'avons pas pu mettre en évidence une dissolution à l'état solide de l'oxyde de cobalt dans $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$. En effet, d'une part nous n'avons jamais observé aux rayons X l'existence d'une phase unique rhomboédrique; d'autre part, des mesures précises aux rayons X, par la méthode en retour avec étalon en utilisant le rayonnement $\text{CrK}\alpha$ montrent qu'il n'y a pas de variation de l'équidistance $d_{2\bar{2}1}$ du rhomboèdre dans la limite de précision de la méthode :

$$d_{2\bar{2}1} = 1,1857 \pm 0,0003 \text{ \AA}$$

sur tous les échantillons étudiés ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ pur ou oxydes biphasés riches en fer).

Comme dans le système rhomboédrique, la maille cristalline est définie par deux paramètres : l'arête a , et l'angle des deux arêtes, α , la mesure de l'équidistance réticulaire correspondant à une seule raie ne permet pas de déterminer a et α . Toutefois, une variation des paramètres produisant en général un déplacement de toutes les raies du cliché de diffraction des rayons X, cette seule mesure paraît suffisante.

Nous avons essayé de préparer indépendamment, par voie humide, un oxyde mixte de fer et de cobalt contenant 10 % atomes Co, en précipitant par du peroxyde de sodium un mélange de sels de fer III et de cobalt.

L'emploi du peroxyde de sodium avait pour but d'oxyder le cobalt.

Le précipité était ensuite filtré, lavé et séché, puis chauffé successivement à 470, 620 et 870° C, et examiné aux rayons X après chacun de ces chauffages et refroidissements. On observe, après les deux premiers traitements, certaines raies du rhomboèdre, mais la mauvaise cristallisation des échantillons empêche une mesure précise; après chauffage à 870° C on voit nettement les raies du rhomboèdre et celles d'une phase à structure de spinelle. La mesure précise de $d_{2\bar{2}1}$ donne :

$$d_{2\bar{2}1} = 1,1860 \text{ \AA}$$

Après ces chauffages, les échantillons sont légèrement attirables à l'aimant, ce qui prouve la formation d'une phase ferromagnétique qui n'est autre que la phase spinelle.

DANS LES CONDITIONS OU NOUS NOUS SOMMES PLACES ON PEUT CONCLURE QUE Fe_2O_3 NE DISSOUT PRATIQUEMENT PAS D'OXYDE DE COBALT A L'ETAT SOLIDE . SI TOUTEFOIS UNE SOLUBILITE EXISTE, ELLE DOIT ETRE TRES FAIBLE. AUSSI, NOUS AVONS ADMIS QUE LA PHASE RHOMBOEDRIQUE EST DU SESQUIOXYDE DE FER A PEU PRES PUR.

En ce qui concerne la phase à structure de spinelle, les essais qualitatifs montrent que l'oxyde mixte à 33,8 % Co reste toujours monophasé , alors que l'oxyde à 30 % Co est biphasé aux températures moyennes mais apparaît monophasé à 1.000°C. Les mesures de paramètres cristallins donnent les résultats contenus dans le tableau V.

ON CONCLUT D'UNE PART QU'A 720° C LA PHASE SPINELLE CONTIENT SENSIBLEMENT 33,8 % Co ET REpond APPROXIMATIVEMENT A LA FORMULE CoFe_2O_4 ("FERRITE DE COBALT" : 33,3 % Co); D'AUTRE PART QUE, PAR CHAUFFAGE JUSQU'A 1000°C , CETTE LIMITE SE DEPLACE VERS LES PLUS FAIBLES TENEURS EN COBALT, TRADUISANT UNE DISSOLUTION A L'ETAT SOLIDE D'OXYDE DE FER DANS LE FERRITE DE COBALT.

b - Domaine où coexistent deux oxydes à structure de spinelle (fig. 5)

Les essais qualitatifs montrent que l'on a deux oxydes à structure de spinelle pour des compositions comprises entre 50 et 90 % Co approximativement, et des températures de 370 à 860° C .

Nous avons mesuré les paramètres de ces oxydes biphasés simultanément sur le même cliché de diffraction et nous en avons déduit les compositions des phases limites.

Pour la clarté de l'exposition, les résultats relatifs à ces deux phases limites distinctes sont donnés dans deux tableaux différents (Tableaux VI A et VI B).

On remarque que, pour des températures de l'ordre de 670 à 770° C, la composition limite de la phase la moins riche en cobalt est voisine de 51 % Co , alors que celle de la phase la plus riche en cobalt est voisine de 90 % Co . Pour des températures supérieures, le domaine biphasé se resserre. Au-dessus de 860° C , tous les échantillons apparaissent monophasés.

L'EXISTENCE D'UN DOMAINE MONOPHASE AU-DESSUS DE 860° C AINSI QU'A BASSE TEMPERATURE (VERS 300° C) LAISSE SUPPOSER QUE CE DOMAINE A DEUX PHASES SPINELLE EST FERME. EN REALITE, IL N'EN EST RIEN , CAR LES OXYDES MIXTES DE BASSE TEMPERATURE SONT METASTABLES ET TENDENT A DONNER DEUX PHASES A STRUCTURE DE SPINELLE.

D'autre part, les compositions de ces phases spinelle, déduites des valeurs de leurs paramètres après chauffage à 540°C et 570°C pourraient laisser supposer que les limites du domaine biphasé se resserrent aux basses températures. Mais il n'en est rien car les compositions ainsi définies ne sont certainement pas celles des phases-limites stables, étant donné les difficultés d'obtenir l'équilibre

T A B L E A U VI A

OXYDES MIXTES MONOPHASES		OXYDES BIPHASES			
Compositions Co %	Paramètres $\pm$ 0,003 Å	Températures °C	Compositions globales Co %	Paramètres des phases pauvres en Co	Compositions de ces phases Co %
67,1	8,235	540°	67,1	8,27 $\pm$ 0,01 Å	62 %
58,3	8,284	720	67,1	3,335 $\pm$ 0,005 Å	51
		770	83,4	8,33 $\pm$ 0,01 Å	51
49,5	3,341	790	58,3	3,321 $\pm$ 0,002 Å	52
41,7	3,373				
		340 après séjour à 380	67,1	8,257 $\pm$ 0,005 Å	62

T A B L E A U VI B

OXYDES MIXTES MONOPHASES		OXYDES BIPHASES			
Compositions Co %	Paramètres	Températures °C	Compositions globales Co %	Paramètres des phases riches en Co	Compositions de ces phases Co %
83,4	$8,144 \pm 0,002 \text{ \AA}$	570 670 770 790	83,4 83,4 83,4 58,3	$8,128 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $8,119 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $8,115 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $8,115 \pm 0,005 \text{ \AA}$	87 90 90 90
91,0	$8,104 \pm 0,005 \text{ \AA}$				
		840 après séjour à 380°	67,1	$8,142 \pm 0,005 \text{ \AA}$	84

température °C

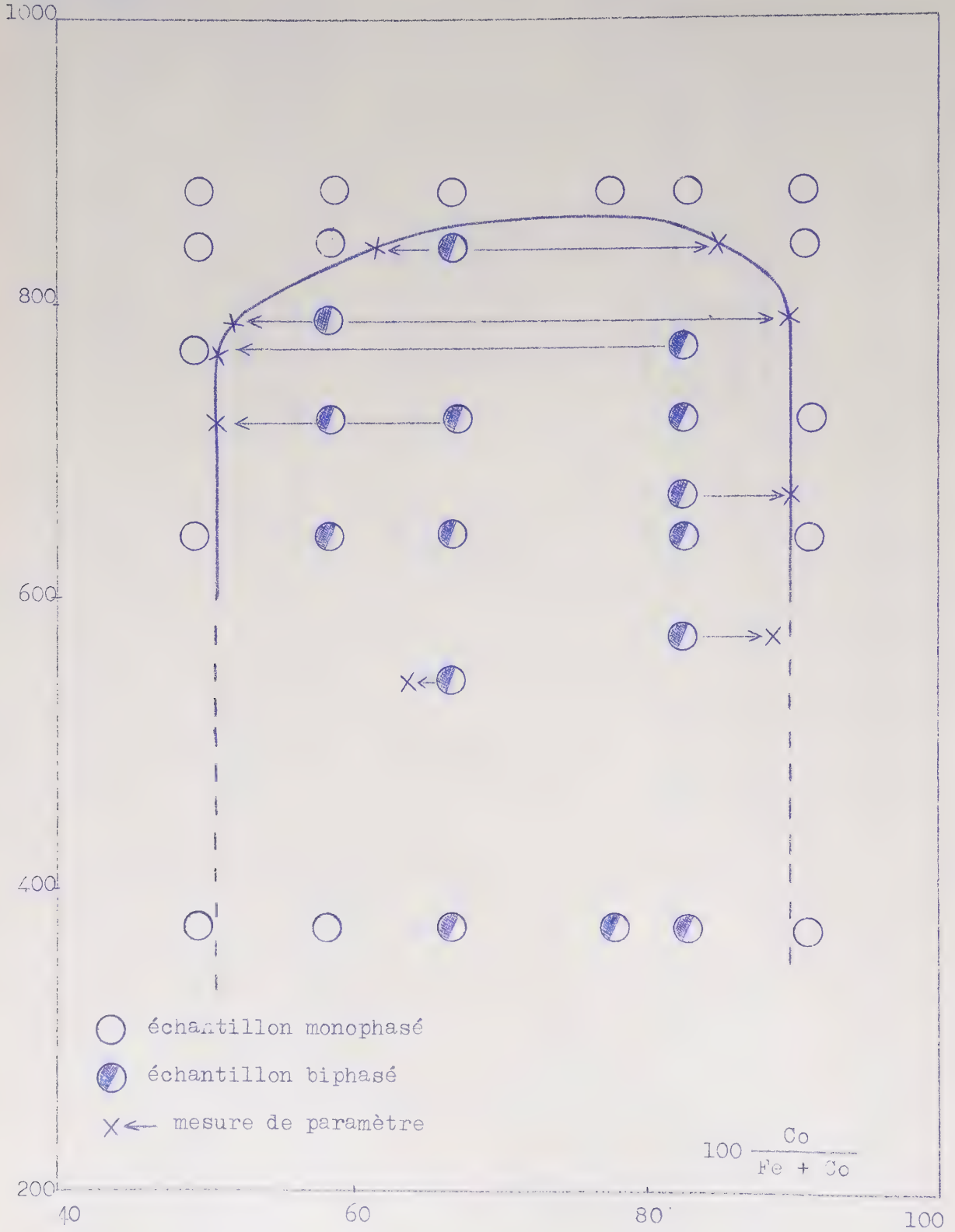


Figure 5

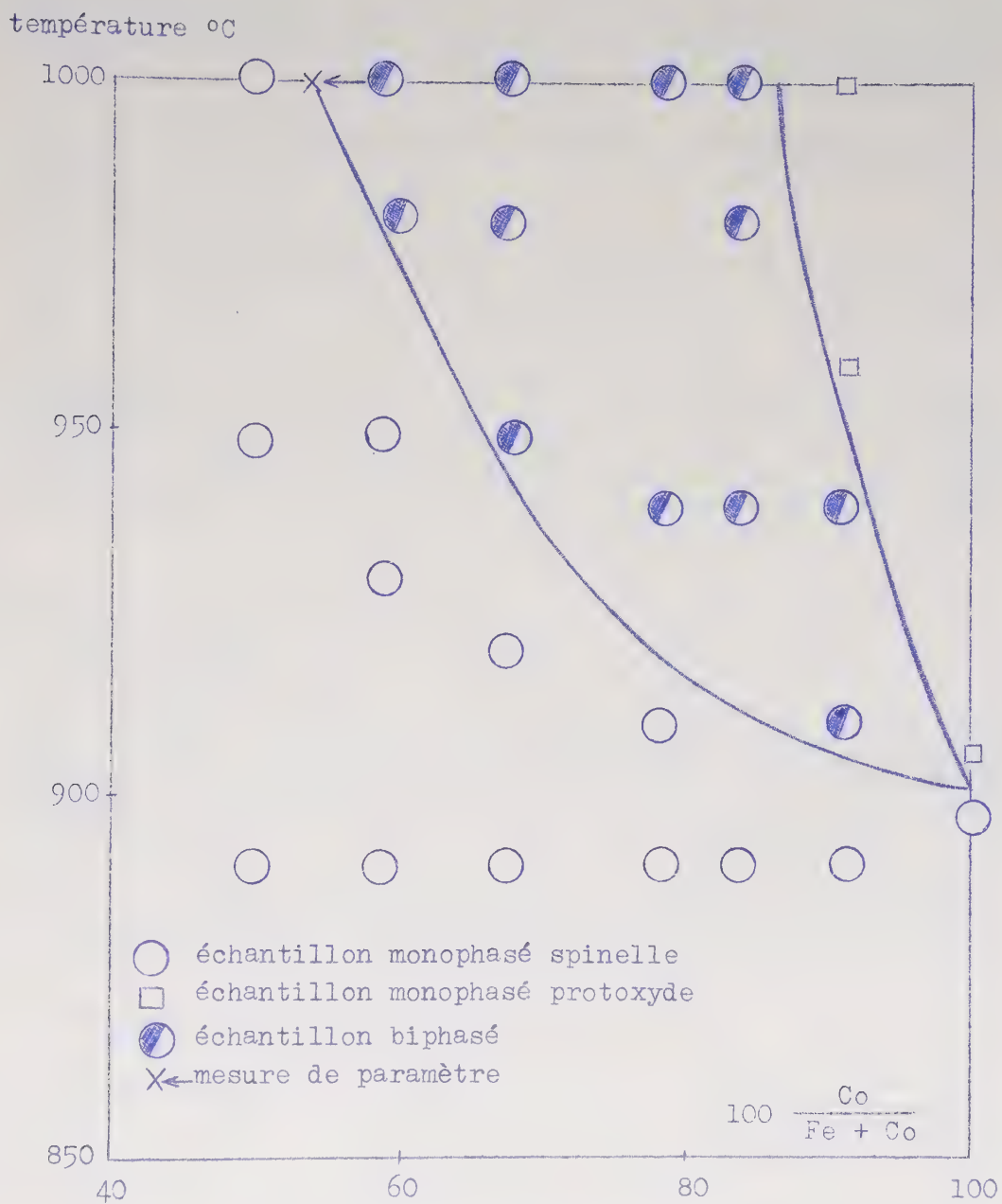


Figure 6

dans ce domaine de températures. Les véritables limites du domaine biphasé sont constituées par le prolongement par des verticales, des limites observées au voisinage de 670-770° C. Ainsi l'écart entre la composition correspondant à cette limite hypothétique et la composition déduite de la mesure du paramètre entre 500 et 600° donne une idée de l'inertie des solides à ces températures.

c - Domaine biphasé des oxydes riches en cobalt au-dessus de 900° C (fig. 6) .

Il est difficile d'obtenir, même à ces températures, des phases donnant des raies fines et nettes sur les clichés de diffraction des rayons X, et ceci nous a gênés pour déterminer avec précision les limites de ce domaine biphasé.

Les essais qualitatifs nous montrent que les oxydes mixtes à structure de spinelle à 67,1, 58,3 et 49,5 % Co restent monophasés en-dessous de 940, 980 et 1.000°C respectivement. Quant à l'échantillon à 91 % Co, il donne une phase unique protoxyde dès 960° C. A 1.000° C, l'échantillon à 83,4 % Co est encore biphasé; il semble que la limite du domaine biphasé du côté des plus fortes teneurs en Co soit vers 86 % Co à 1.000° C.

Le paramètre de la phase spinelle de l'échantillon à 67,1% Co après chauffage à 1.000°C, a pour valeur $a = 8,310 \pm 0,005$ Å ce qui correspond à la composition 53 % Co. PAR CONSEQUENT LORSQUE LA TEMPERATURE S'ELEVE DE 900 à 1.000° C, LES COMPOSITIONS DES PHASES SOLIDES EN EQUILIBRE PASSENT DE 100 à 86 % Co POUR LA PHASE PROTOXYDE ET DE 100 à 53 % Co POUR LA PHASE SPINELLE. En fait, cet équilibre doit être fonction de la pression partielle d'oxygène, puisque la décomposition, partielle ou totale, d'un oxyde mixte à structure de spinelle en un protoxyde mixte s'effectue avec dégagement d'oxygène. Par exemple, la décomposition du spinelle mixte à 91 % Co en protoxyde mixte, qui a lieu lorsqu'on le porte de 380 à 960° C, peut être représentée schématiquement par l'équation :



Cette réaction est à rapprocher de la dissociation de Co_3O_4 en CoO et oxygène :



qui se produit à 900° C à la pression atmosphérique.

Mais tandis que dans le cas de Co_3O_4 , cette réaction s'effectue à température constante (la pression étant constante) par suite de l'invariance du système $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CoO} - \text{O}_2$, lorsqu'il s'agit d'un spinelle mixte, en raison de l'introduction du fer, la variance augmente d'une unité et un domaine biphasé apparaît.

5 - Diagramme d'équilibre (23 b) .

Les résultats obtenus, constitués par 130 points expéri-

mentaux, ont été rassemblés sous forme du diagramme d'équilibre de la figure 7.

Nous avons porté les températures en ordonnées, en abscisses les compositions exprimées en teneur en cobalt pour 100 atomes (Fe + Co).

Les phases métastables de basse température ont été mentionnées pour mémoire, mais sans qu'il soit possible de leur faire correspondre un domaine déterminé.

Remarquons que, dans ce diagramme, la quantité d'oxygène contenue dans les oxydes, et qui peut varier d'un oxyde mixte à un autre n'apparaît pas explicitement; mais il est possible de la connaître pour n'importe quel point. Ainsi, dans le cas des oxydes riches en fer, le rapport $\frac{\text{atomes O}}{\text{atomes (Fe + Co)}}$ varie en fonction de la composition, de 1,5 pour Fe_2O_3 à 1,33 pour CoFe_2O_4 , qu'il s'agisse du rapport vrai, caractéristique d'une phase unique (même si elle est métastable) ou du rapport global, caractéristique d'un système biphasé répondant à une composition globale donnée.

Pour des teneurs en cobalt supérieures à 33,3 % Co, ce rapport reste constant et égal à 1,33 tant que la température reste inférieure à 900° C, c'est-à-dire tant que les oxydes conservent la structure de spinelle.

Dans le cas des oxydes riches en cobalt, ce rapport peut encore varier en fonction de la température, en raison de la transformation chimique qui se produit, passant de 1,33 dans le cas des oxydes mixtes à structure de spinelle à 1,00 dans le cas des protoxydes mixtes.

Un essai de représentation du rapport $\frac{\text{atomes O}}{\text{atomes (Fe + Co)}}$ en fonction de la teneur en atomes Co pour 100 atomes (Fe + Co) est indiqué en annexe, pour différentes températures.

6 - Propriétés des protoxydes mixtes.

Ce diagramme d'équilibre met en évidence l'existence de deux types d'oxydes mixtes de cobalt-fer, selon leur structure : des spinelles mixtes et des protoxydes mixtes. Les premiers seront étudiés en détail dans le chapitre IV. Quant aux seconds, leur étude n'a été que très peu poussée.

Nous avons mesuré leur paramètre cristallin à l'aide des rayons X, par la méthode en retour, par rapport à NaCl_0 comme étalon ($a_0 = 5,62733 \text{ \AA}$ - raie de référence $d_{440} = 0,971087 \text{ \AA}$) et en utilisant le rayonnement du fer. Les mesures ont été effectuées sur les raies $400\alpha_1$ et $331\alpha_1$, ainsi que 420β de l'échantillon.

Comme seul l'échantillon à 91 % Co apparaît monophasé à 1.000° C, nos mesures se limitent à deux points; nous avons trouvé:

CoO	$a = 4,252 \pm 0,002 \text{ \AA}$
oxyde mixte à 91 % Co	$a = 4,236 \pm 0,002 \text{ \AA}$

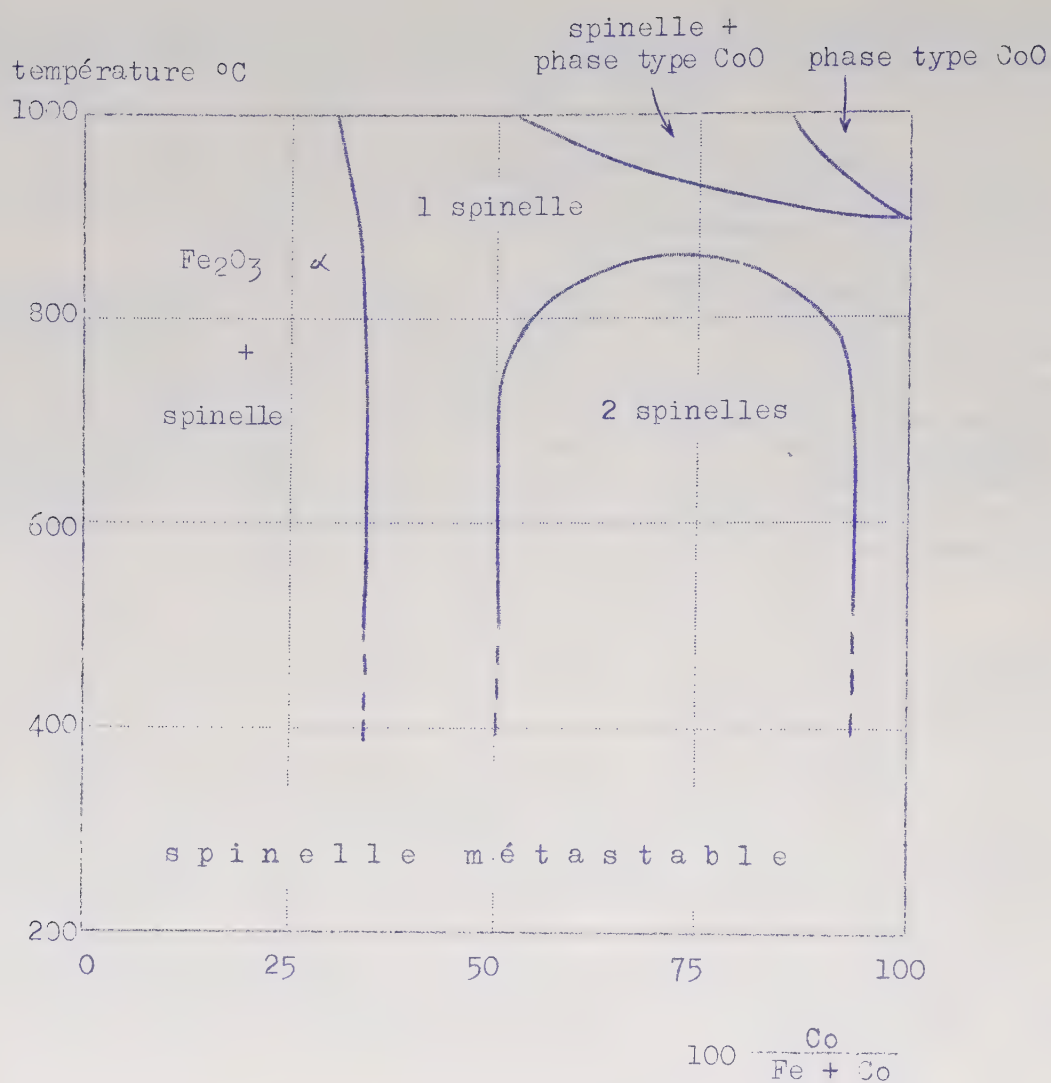


Figure 7

Diagramme d'équilibre des oxydes mixtes de cobalt-fer.

On constate donc que le paramètre décroît, alors que le paramètre de FeO, valant de 4,303 Å à 4,28 Å selon l'importance de l'écart à la stoechiométrie qu'il présente, on pourrait normalement s'attendre à ce que le paramètre du protoxyde mixte croisse.

L'impossibilité matérielle dans laquelle nous nous sommes trouvés d'effectuer des chauffages au-dessus de 1.000° C ne nous permet pas d'avoir suffisamment de résultats expérimentaux pour pouvoir apporter une conclusion. Mais il n'est pas exclu que, tout comme dans FeO, le fer ne soit pas uniquement bivalent et que le protoxyde mixte présente aussi des écarts à la stoechiométrie.

Toutefois, en première approximation, on peut considérer n'avoir affaire qu'à une simple substitution d'ions Fe^{2+} à des ions Co^{2+} du protoxyde.

Si z représente la fraction d'ions Co^{2+} remplacés par des ions Fe^{2+} la formule de cette solution solide peut s'écrire $\text{FeCo}_{1-z}\text{O}$; et z peut être relié à la composition

$$C = 100 \frac{\text{atomes Co}}{\text{atomes (Fe+Co)}} \quad \text{par} \quad z = \frac{100 - C}{100}$$

Dans le cas de solution solide à 1000° C, la limite de miscibilité étant voisine de 86 % Co $86 \leq C \leq 100$ et $0,14 \geq z \geq 0$.

CHAPITRE IV

PROPRIETES DES OXYDES MIXTES DE COBALT-FER

A STRUCTURE DE SPINELLE

Nous avons montré dans le chapitre précédent que les oxydes mixtes à structure de spinelle existent :

1 - dans un état métastable aux températures de l'ordre de 300°C dans tout le domaine de composition $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma - \text{Co}_3\text{O}_4$.

2 - dans un état stable

- de 300 à 1.000°C pour des compositions de 33,3 à 50 % Co

- de 860 à 900°C pour des compositions de 50 à 90 % Co

- de 300 à 900°C pour des compositions de 90 à 100 % Co

Nous nous proposons d'étudier maintenant en fonction de la composition de ces oxydes mixtes, les variations de leurs paramètres cristallins et de leur teneur en cobalt de valence supérieure à 2. En outre, comme la plupart de ces produits sont attirables à l'aimant nous avons déterminé leurs points de Curie ferrimagnétiques.

L'étude de ces propriétés a été généralement effectuée sur des échantillons préparés à 870 - 880° C, dans le domaine des températures où les limites de miscibilité sont les plus larges. En fait, les oxydes mixtes préparés vers 300° C ne présentent pas de lacune de miscibilité entre $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ et Co_3O_4 , comme nous l'avons vu au chapitre II, mais leur état de cristallisation médiocre empêche de les utiliser ici.

Pour les déterminations des paramètres cristallins ou des points de Curie, les essais ont été effectués également sur des échantillons préparés à 720 et 1.000° C pour des oxydes mixtes de composition comprise entre 33,3 et 50 % Co.

Dans le cas des déterminations de points de Curie, où un chauffage risquait d'altérer nos échantillons, la connaissance du diagramme d'équilibre des oxydes mixtes s'est montrée très fructueuse pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

Variation du paramètre cristallin en fonction de la composition (23 C) .

Nous avons mesuré les paramètres cristallins des oxydes mixtes à structure de spinelle, à l'aide de rayons X, par la méthode en retour avec étalon, en utilisant comme étalon le chlorure de

sodium ($a_0 = 5,62733 \text{ \AA}$ raie de référence $d_{440} = 0,971087 \text{ \AA}$) et comme rayonnement, celui du fer. Les mesures ont été effectuées sur les raies 800 et (731 + 553) des spinelles.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau VII et représentés par la figure 8.

D'autres déterminations du paramètre de Co_3O_4 nous ont donné après chauffage à :

300° C	$a = 8,067 \pm 0,005 \text{ \AA}$
570	$8,070 \pm 0,003$
890	$8,070 \pm 0,002$

Nous avons adopté la valeur $a = 8,070 \text{ \AA}$

Dans le cas de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$, nous avons adopté pour la valeur du paramètre $a = 8,322 \text{ \AA}$ (19 - 13) .

On remarque que la courbe de variation du paramètre en fonction de la composition comprend deux branches distinctes dont le point de rencontre correspond à la composition du ferrite de cobalt CoFe_2O_4 (33,3 % Co) :

1 - Pour des teneurs inférieures à 33,3 % Co, une branche déterminée seulement par trois points expérimentaux ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$, oxyde mixte à 30 % Co et ferrite de cobalt), en raison de l'impossibilité d'obtenir des composés monophasés bien cristallisés aux températures inférieures à 1.000° C, dans ce domaine de composition. Cette branche est pratiquement rectiligne.

2 - Pour des teneurs supérieures à 33,3 % Co, une branche définie par de nombreux points expérimentaux, et sensiblement rectiligne entre 41,7 et 100 % Co. Toutefois entre 33,3 et 41,7 % Co apparaît un minimum de faible amplitude, mais bien reproductible quelles que soient les températures auxquelles les échantillons ont été soumis.

Nous reviendrons ultérieurement sur l'étude de ce minimum.

Variation du point de Curie en fonction de la composition (22 b).

Nous avons déterminé les points de Curie des échantillons préparés à 870 - 880° C.

Le point de Curie d'un corps ferromagnétique ou ferrimagnétique donné est la température pour laquelle ce corps perd son aimantation spontanée, autrement dit, cesse d'être notablement attiré par un champ magnétique.

La mesure se fait commodément en construisant, en fonction de la température, la courbe de variation de l'attraction subie par l'échantillon soumis à un couple de rappel, et en déterminant la

T A B L E A U VII

COMPOSITION DES ECHANTILLONS	PARAMETRES APRES CHAUFFAGE A		
Co % = $\frac{100 \text{ Co}}{\text{Fe} + \text{Co}}$	720° C	870 - 880° C	1.000° C
30,0 % Co	(biphase)	(biphase)	8,369 + 0,003 Å
33,8	8,375 ± 0,003 Å	8,372 ± 0,003 Å	8,374
39,0	8,360	8,356	8,363
41,7	8,373	8,371	8,374
49,5	8,341	8,341	8,339
58,3	(biphase)	8,284	(biphase)
67,1	-	8,236	-
78,0	-	8,181	-
83,4	-	8,154	-
91,0	8,104 ± 0,005 Å	8,102	(protoxyde mixte monophase)
100	8,068 + Co ₃ O ₄	8,070 (Co ₃ O ₄)	(CoO)

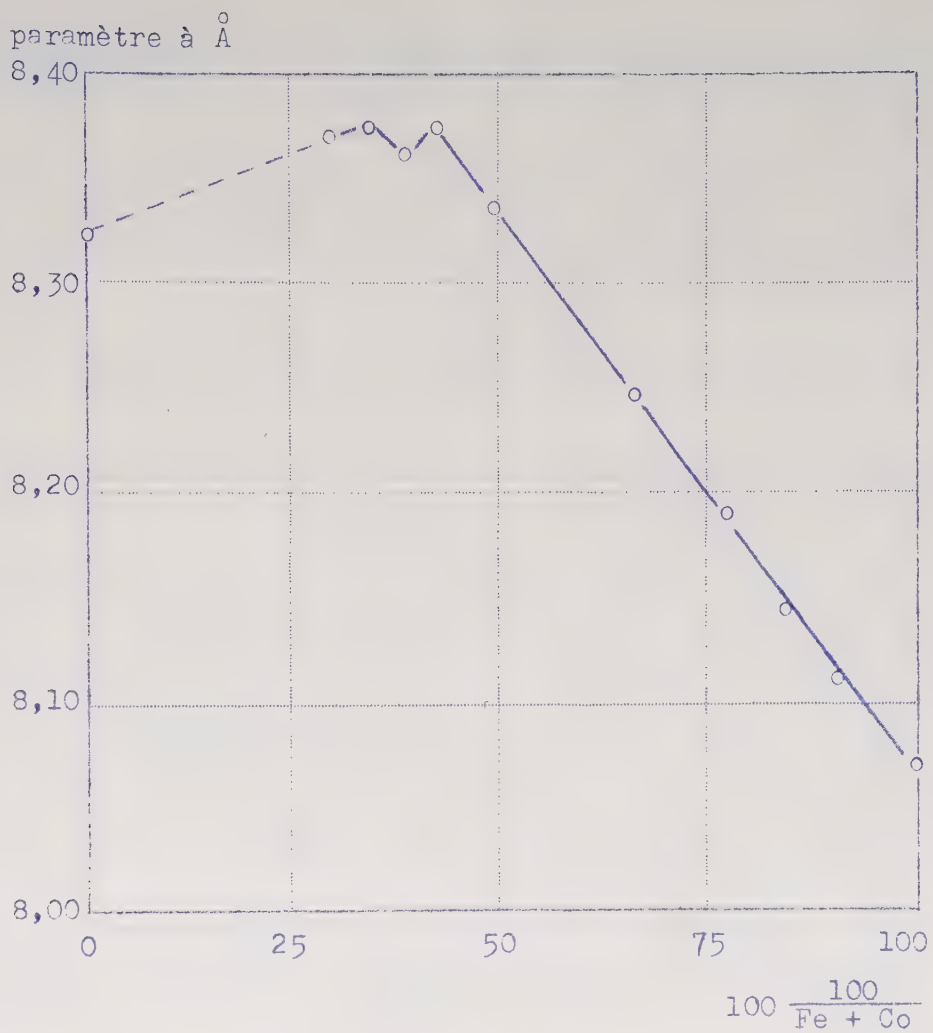


Figure 8

Paramètres cristallins des oxydes mixtes de cobalt - fer
à structure de spinelle.

température pour laquelle la tangente au point d'inflexion de cette courbe coupe l'axe des températures. Quelques unes de nos courbes sont représentées dans la figure 9.

Dans l'appareil utilisé*, le champ est créé par un électroaimant alimenté en courant continu de 24 volts. Les essais sont effectués avec une intensité d'alimentation constante et égale, selon les cas, à 0,45 ou 0,50 A.

Les échantillons constitués par 100 à 200 milligrammes d'oxyde mixte sont disposés dans de petits tubes-porte-échantillon en verre Pyrex, ouverts à l'air. Nous n'avons jamais opéré à des températures supérieures à 650° C.

Les températures sont repérées à l'aide d'un couple Pt-Pt rhodié, relié à un potentiomètre "Pyro" de Chauvin-Arnoux.

Dans le cas des oxydes mixtes de cobalt-fer, nos résultats sont rassemblés dans le tableau VIII et représentés graphiquement par la figure 10.

On constate que les oxydes mixtes préparés au voisinage de 870° C contenant moins de 33,3 % Co, constitués par un mélange de ferrite de cobalt et de sesquioxyde de fer rhomboédrique ont même point de Curie que le ferrite de cobalt : 535-540°C. Toutefois cette température de Curie diffère un peu de celles indiquées dans la littérature pour le ferrite de cobalt : 520°C d'après BENARD (3 a) 515°C d'après GUILLAUD et CREVAUX (12), 496°C d'après FALLOT et MARONI (10): ceci peut être dû soit à de légères variations de composition des échantillons sur lesquels les mesures ont été faites soit à un changement d'état dont nous reparlerons plus loin.

Pour des teneurs inférieures à 33,3% Co, le point de Curie s'élève légèrement jusqu'à 545-550° C valeur correspondant à la teneur de 30,0 % Co. Cette valeur est comprise entre la température de Curie de Fe_2O_3 (675° C) (19) et celle du ferrite de cobalt. L'oxyde mixte à 20,0 % Co, obtenu par chauffage de l'oxalate mixte correspondant dans le thermomagnétomètre, perd son magnétisme vers 580° C en se décomposant, avant que le point de Curie ne soit atteint.

La deuxième branche de courbe correspond aux teneurs supérieures à 33,3 % Co. A partir de 41,7 % Co, le point de Curie décroît régulièrement quand la teneur en cobalt croît; il devient voisin de la température ambiante ou inférieure à celle-ci quand la composition atteint ou dépasse 78 % Co. On ne connaît pas un point de Curie ferrimagnétique de Co_3O_4 . Enfin la courbe de variation passe par un minimum entre 33,3 et 41,7 % Co et présente de ce fait une particularité analogue à celle que l'on observe dans la variation des paramètres cristallins.

* Thermomagnétomètre construit par le laboratoire du C.N.R.S. de Bellevue.

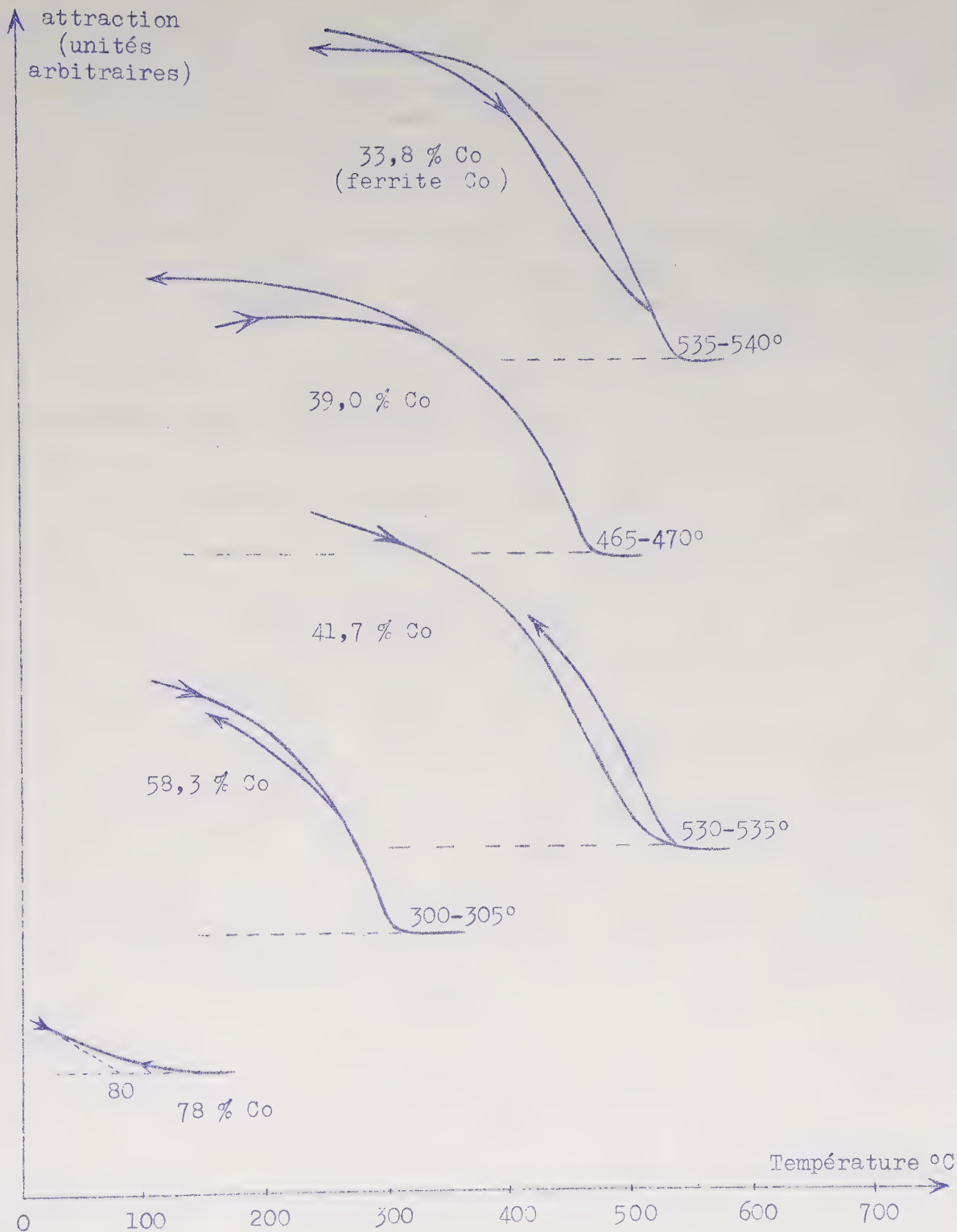


Figure 9

Reproductions d'enregistrements thermomagnétiques.

T A B L E A U VIII

Composition des échantillons Co % = $\frac{100 \text{ Co}}{\text{Fe} + \text{Co}}$	Températures de Curie	REMARQUES
O (Fe ₂ O ₃ γ)	675° C	Température de Curie déterminée par extrapolation (11)
13,9 % Co	520 - 525	Echantillon biphasé
20,0	535 - 540	Echantillon biphasé
30,0	535 - 540	Echantillon préparé à 870° C : biphasé
	545 - 550	Echantillon préparé à 1.000°C : monophasé.
33,8	535 - 540	
39,0	465 - 470	
41,7	520 - 530	
49,5	415 - 420	} Tendent à se décomposer dans le thermomagnétomètre; le point de Curie remonte à 495-500°C
58,3	295 - 305	
67,1	175 - 180	
78,0	80 (?)	
83,4	non mesuré	Température de Curie inférieure à l'ambiante.

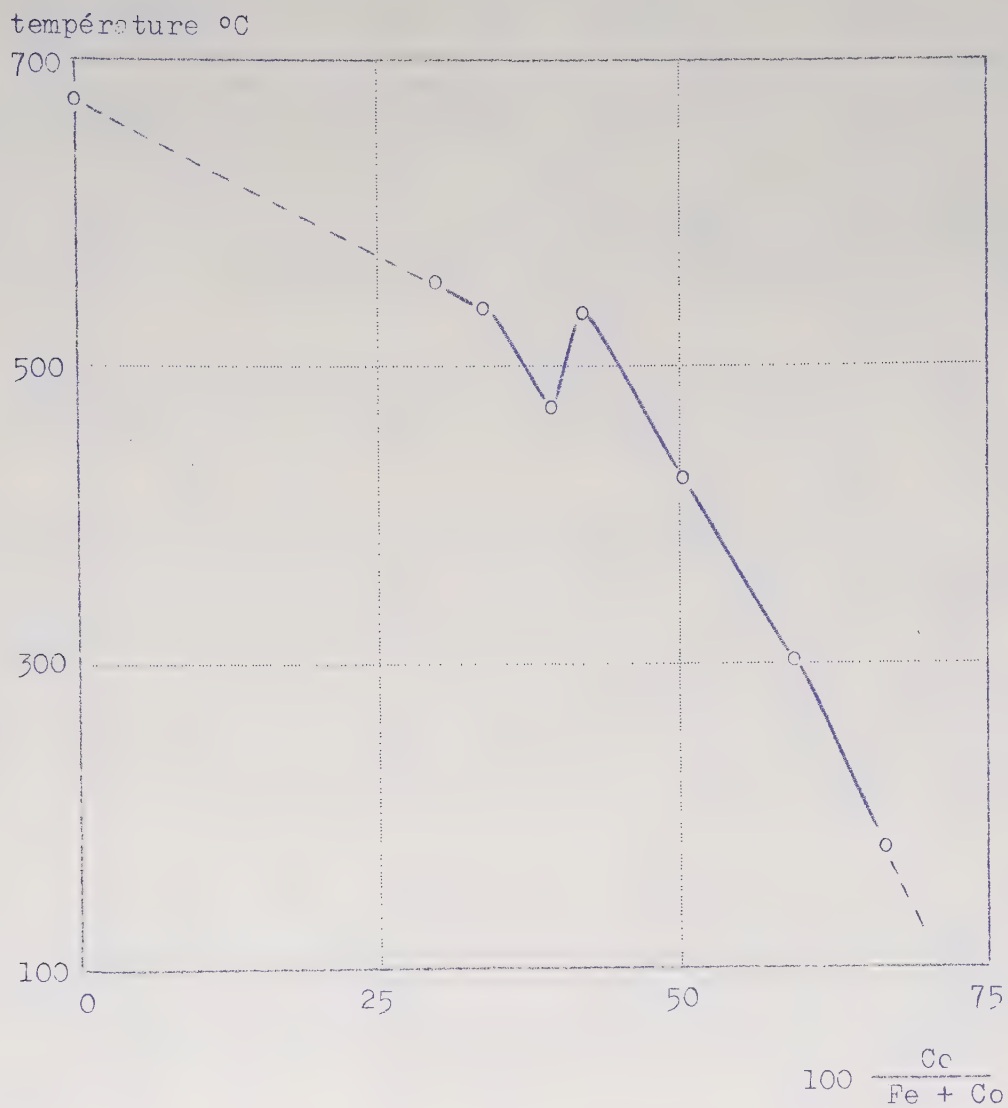


Figure 10

Températures de Curie des oxydes mixtes de cobalt - fer
à structure de spinelle

Cette similitude d'allure des deux courbes de variation permet de conclure à l'existence d'une relation univoque entre le point de Curie et le paramètre cristallin pour une même série de composés.

Enfin, remarquons que, dans le cas des oxydes mixtes à 49,5 et 53,3 % Co qui se décomposent dans le thermomagnétomètre si on les chauffe au-dessus de 500° C, le point de Curie de la phase limite qui apparaît (phase à structure de spinelle relativement pauvre en cobalt) correspond sensiblement à une composition voisine de 45 % Co, au lieu de 51 % Co d'après les mesures de paramètres (Chapitre III).

Etude détaillée du minimum des courbes de variation du paramètre cristallin et du point de Curie en fonction de la composition (22 b).

Dans le but de mieux définir le minimum des courbes de variation du paramètre cristallin et du point de Curie en fonction de la composition, nous avons préparé de nouveaux échantillons. Pour cela, nous avons mélangé intimement, dans des proportions déterminées, deux oxydes mixtes obtenus par calcination des oxalates mixtes correspondants à 400° C, puis chauffé ce mélange 2 heures à 1.000° C et broyé finement le produit au mortier d'agate avant de le reporter 20 heures à 1.000° C. Tous ces nouveaux échantillons apparaissent monophasés à structure de spinelle, aux rayons X.

Nous avons déterminé les points du Curie de ces oxydes mixtes ainsi que les paramètres cristallins, d'une part dès qu'ils ont été préparés, d'autre part après détermination des points de Curie, les oxydes étant alors aimantés. Les légères différences que l'on peut observer entre les valeurs des paramètres des oxydes aimantés et non aimantés sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales ($\pm 0,003 \text{ \AA}$) et ne peuvent être prises en considération.

Les résultats sont résumés dans le Tableau IX et représentés dans la figure 11.

Ces résultats montrent que, d'après l'étude magnétique, le minimum du point de Curie est de 455-460° C pour l'oxyde renfermant 37,9 % Co, alors que d'après les mesures aux rayons X, moins sensibles que les déterminations de points de Curie, le minimum des paramètres serait de 8,356 Å pour l'oxyde renfermant 39,0 % Co.

Pour des compositions voisines de celle qui correspond à ce minimum, les points de Curie ont tendance à subir de légères variations suivant le traitement thermique subi par les échantillons.

a - Pour des échantillons ayant séjourné longtemps à la température ordinaire on obtient un point de Curie bas, par exemple 500° C pour l'oxyde mixte à 41,7 % Co.

b - Pour des échantillons ayant séjourné longtemps à 550-600° C,

on obtient un point de Curie haut, par exemple 535-540°C pour l'oxyde mixte à 41,7 % Co.

c - Enfin au cours de cycles successifs de chauffage et de refroidissement dans le thermomagnétomètre, on peut obtenir des points de Curie intermédiaires, d'apparence réversible par exemple, à 525-530° C pour l'oxyde mixte à 41,7 % Co.

Ces déplacements de la température de Curie d'un même échantillon conduisent à admettre l'existence de deux états différents pour cet oxyde mixte, susceptible de se transformer réversiblement l'un en l'autre, et sans changement de phase au voisinage des températures de Curie mesurées. Nous préciserons ce point dans le chapitre IX.

Mécanisme du passage progressif de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ à Co_3O_4 .

LES DEUX COURBES DE VARIATION DU POINT DE CURIE ET DU PARAMETRE CRISTALLIN EN FONCTION DE LA COMPOSITION POSSEDENT UN POINT ANGULEUX TRES NET CORRESPONDANT A LA COMPOSITION DU FERRITE DE COBALT DE PART ET D'AUTRE DE CE POINT, LEURS LOIS DE VARIATION, DIFFERENTES EN FONCTION DE LA COMPOSITION, METTENT EN EVIDENCE L'EXISTENCE DE DEUX TYPES DE SOLUTIONS SOLIDES.

1 - D'UNE PART, ENTRE $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ et CoFe_2O_4 (ferrite de cobalt) ON TROUVE UNE SOLUTION SOLIDE EN TOUTES PROPORTIONS DANS L'ETAT METASTABLE DE BASSE TEMPERATURE ET LIMITEE DANS L'ETAT STABLE A 1.000° C DANS LAQUELLE LE RAPPORT ATOMIQUE $\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Co}}$ VARIE EN FONCTION DE LA COMPOSITION et que l'on peut représenter par la formule schématique



C'EST UN EXEMPLE CARACTERISTIQUE DE PHASE NON STOECHIMETRIQUE .

2 - D'AUTRE PART, ENTRE CoFe_2O_4 et Co_3O_4 EXISTE UNE SOLUTION SOLIDE NE PRESENTANT PLUS D'ECART A LA STOECHIMETRIE ET QUE L'ON PEUT REPRESENTER PAR LA FORMULE M_3O_4 .

On sait (voir chapitre III) que cette solution solide ne présente pas de lacune de miscibilité dans l'état métastable de basse température ainsi qu'entre 860 et 900° C ; elle est par contre limitée au-dessous de 860° C et au-dessus de 900° C .

Ainsi, les études radiocristallographiques et thermomagnétiques de ces oxydes mixtes suggèrent que le passage de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ à Co_3O_4 s'opère grâce à deux mécanismes différents, suivant le domaine de compositions que l'on considère, la limite étant la composition du ferrite de cobalt (33,3 % Co).

1 - Dans le cas du passage de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ dont la structure est la même que celle de CoFe_2O_4 , mais avec des lacunes de cations, à CoFe_2O_4 on observe alors le remplissage des lacunes de fer par le cobalt ainsi que la substitution partielle de cobalt au fer. Le mécanisme global permettant d'interpréter la formation de la solution solide intermédiaire à partir de l'un des composés définis peut être

T A B L E A U I X

Composition des échantillons Co %	Compositions des oxydes mixtes préparés à 400° C, ayant servi de matières premières Co %	Températures de Curie ° C	Paramètres Å
33,8		535 - 540	8,372
35,2	33,8 et 39,0	505 - 510	8,367
36,4		470 - 475	8,367
37,9		455 - 460	8,361
39,0		465 - 470	8,356
40,3	39,0 et 41,7	470 - 475	8,365
41,7		525 - 535	8,363
43,0	41,7 et 49,5	475 - 480	8,363
49,5		415 - 420	8,341

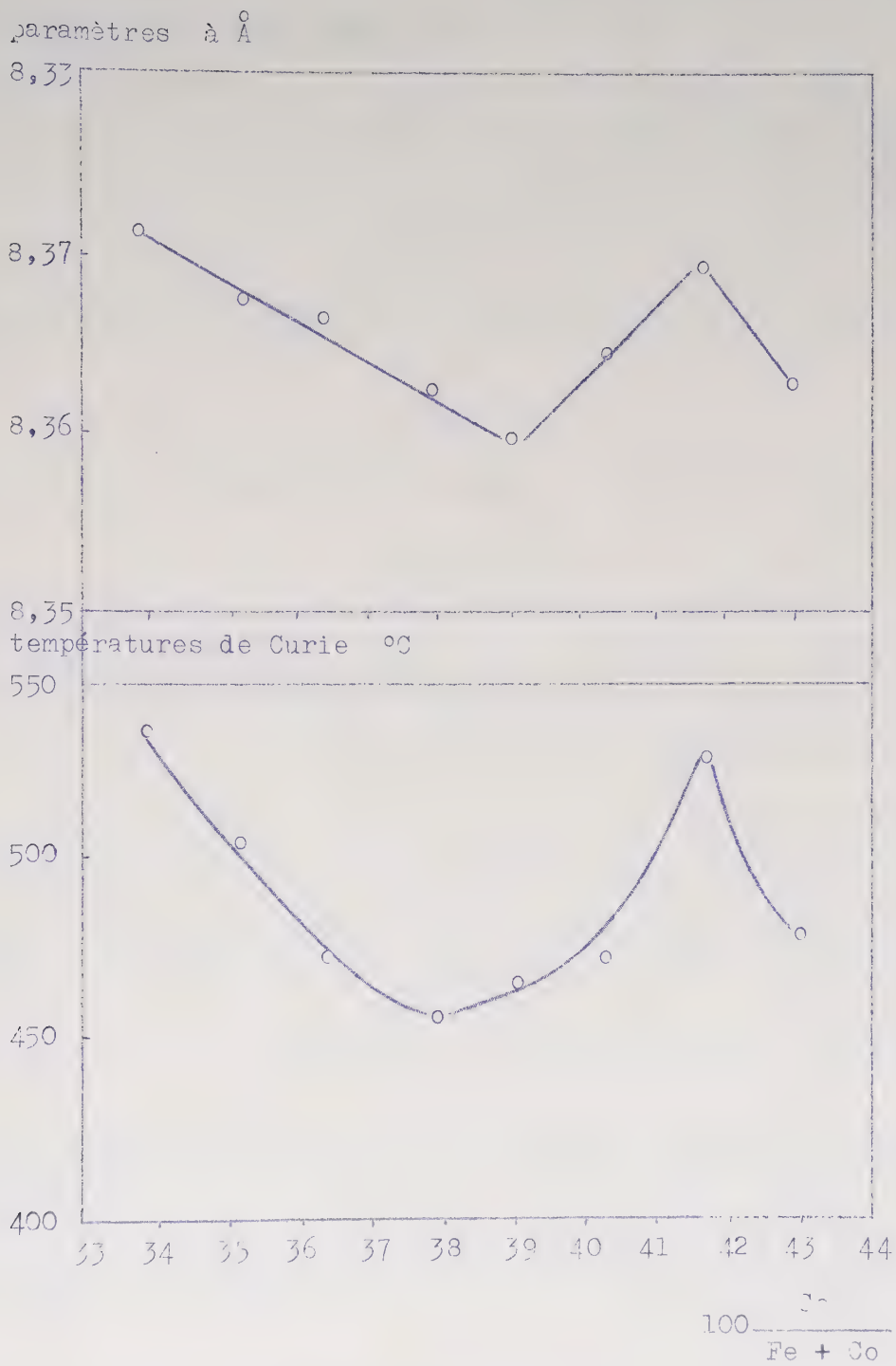
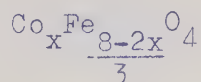


Figure 11

résumé par l'équation d'échange.



En désignant par x la fraction d'ions Co^{2+} qui viennent remplir les lacunes et se substituer aux ions Fe^{3+} , on peut représenter ce type de solution solide par



x peut être relié à la composition $C = \text{atomes Co } \%$ par la formule

$$x = \frac{8C}{300 - C}$$

Dans le cas des solutions solides métastables de basse température

$$0 \leq x \leq 1$$

$$\text{A } 1.000^\circ \text{ C} \quad 0,89 \leq x \leq 1$$

2 - Dans le cas du passage de CoFe_2O_4 à Co_3O_4 , on observe que 2 Fe^{3+} sont remplacés soit par 2 Co^{3+} , soit par $\text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$. Si y représente la fraction d'ions Fe^{3+} auxquels se substitue du cobalt, la formule de la solution solide s'écrira :



où C représente la teneur en cobalt pour cent de fer et de cobalt.

Dans le cas des oxydes mixtes métastables de basse température comme dans celui des oxydes mixtes stables entre 860 et 900°C ,

$$0 \leq y \leq 1$$

Preuves expérimentales directes de ce mécanisme.

Si les deux types de solutions solides dont nous venons de donner les formules existent bien, il doit être possible de mettre en évidence, par une méthode purement chimique, l'existence de cobalt de valence supérieure à II, en proportions croissantes pour des teneurs en cobalt supérieures à 33,3 % Co, grâce aux propriétés oxydantes de cette valence élevée. Au contraire, pour des teneurs en cobalt inférieures à 33,3 % Co, de telles propriétés oxydantes ne doivent pas se manifester.

Remarquons que, quelle que soit la nature du cobalt, de valence supérieure à II (ions Co^{3+} ou Co^{4+}), le nombre rapporté à une molécule gramme* est toujours 2 y . Déterminer le pouvoir oxydant

* Nous convenons dans tous les calculs chimiques d'appeler molécule gramme la quantité d'oxyde mixte correspondant à quatre oxygène. Il va de soi que ceci n'implique nullement l'existence de molécules distinctes.

des oxydes mixtes de fer - cobalt revient donc à déterminer le nombre y et permet de vérifier si la formule globale $\text{Co}_{1+2y} \text{Fe}_{2-2y} \text{O}_4$ est correcte; mais cela ne permet pas de connaître la nature de l'ion oxydant.

Ces ions, Co^{3+} ou Co^{4+} , ne sont pas stables en solution et tendent à repasser spontanément à la valence $2+$. Il est donc nécessaire de saisir le changement de valence au moment d'une dissolution, soit en opérant cette dissolution en milieu chlorhydrique en recevant le chlore susceptible de se former, dans de l'iodure de potassium et en titrant l'iode libéré par du thiosulfate de sodium (28), soit en dissolvant l'oxyde mixte en présence d'une quantité connue de réducteur en excès et en déterminant ensuite cet excès en retour.

C'est cette méthode que nous avons adoptée.

1 - Mise au point de la méthode.

La dissolution n'est possible qu'en milieu acide et chaud; malgré tout, elle n'est pas immédiate. Comme elle est plus rapide en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique, nous avons travaillé en milieu chlorhydrique. Mais opérer une dissolution à chaud en présence de réducteur risque d'en provoquer l'oxydation. Pour l'éviter, nous avons dû opérer sous un courant d'azote purifié par passage sur du cuivre chauffé vers 450°C . Seul le titrage final de l'excès de réducteur avait lieu à l'air après complet refroidissement.

Comme réducteur nous avons le choix entre le chlorure stanneux et le sel de Mohr. Dans le cas du chlorure stanneux, le titrage en retour peut s'effectuer soit à l'aide d'une solution titrée d'iode, soit à l'aide d'une solution titrée de bichromate de potassium en présence d'indicateur d'oxydo-réduction. Dans le cas du sel de Mohr, l'excès peut être titré par une solution titrée de permanganate de potassium en présence d'acide sulfurique, d'acide phosphorique et de sulfate de manganèse, soit par une solution titrée de bichromate de potassium en présence d'indicateur d'oxydo-réduction.

L'utilisation du chlorure stanneux, titré en retour par l'iode, s'est avérée impossible, car le fer aussi est réduit à la valeur II et n'est pas réoxydé par l'iode à froid.

La méthode utilisant le chlorure stanneux et le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum nous a donné des résultats mal reproductibles et a dû aussi être abandonnée.

Enfin, l'emploi de sulfate de fer II et d'ammonium (sel de Mohr), avec titrage en retour du bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum nous a donné des résultats convenables sur Co_3O_4 et c'est elle que nous avons utilisée. Le sel de Mohr est d'ailleurs plus stable que le chlorure stanneux, et l'on ris que moins une oxydation accidentelle. D'autre part, opérant avec un excès de sel de Mohr, dont le potentiel d'oxydation est d'ailleurs inférieur à celui de l'acide chlorhydrique (respectivement $0,75 \text{ V}$ et

T A B L E A U X

Composition de l'échantillon Co % = $\frac{100 \text{ Co}}{\text{Fe} + \text{Co}}$	M	y expérimental	y calculé
33,8	234,7	0	0,007
41,7	235,4	0,074	0,126
49,5	236,1	0,218	0,243
58,3	236,9	0,355	0,375
67,1	237,8	0,476	0,507
83,4	239,3	0,724	0,751
100	240,8	0,963	1,000

Indice y

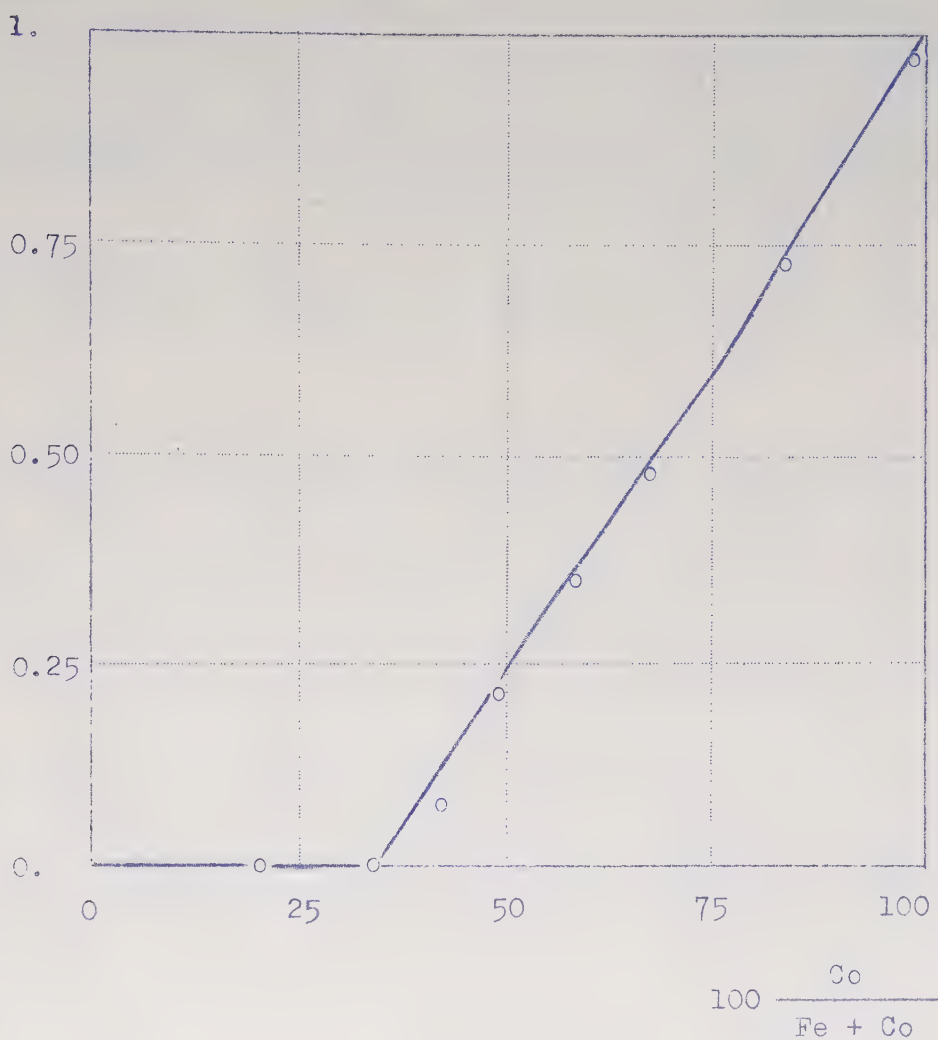


Figure 12

Détermination de l'index y en fonction de la composition
(points expérimentaux)

en accord avec la formule $\text{Co}_{1+2y} \text{Fe}_{2-2y} \text{O}_4$
(courbe théorique)

1,30 V à $P_H = 0$) on ne risque pas l'oxydation de l'acide. Effectivement nous n'avons jamais décelé de dégagement de chlore en opérant dans ces conditions.

2 - Mode opératoire.

Nous prenions environ 50 mg d'échantillon, finement pulvérisé au mortier d'agate et pesé à 0,1mg près. La dissolution d'une prise d'essai plus forte était plus difficile.

Nous placions l'échantillon dans un ballon de 500cm³ à fond rond et à col large, avec 10 cm³ de sel de Mohr $\frac{N}{5}$ et 20 cm³ d'acide chlorhydrique pur, à 36 % (acide chlorhydrique $\frac{N}{5}$ pour analyse d = 1,19).

Nous ajustons alors au ballon un bouchon de caoutchouc muni de deux tubulures, l'une très courte, débouchait à l'air libre; l'autre, qui plongeait jusqu'à fond du ballon, était reliée à la source d'azote purifié, par un tuyau en caoutchouc suffisamment long et souple pour permettre d'abord de chauffer le ballon sur un bec Bunsen, ensuite de la refroidir sous un courant d'eau. Nous faisons barbotter l'azote à raison de 2 à 3 bulles par seconde, et chauffons pour obtenir l'ébullition du liquide, qui était prolongée jusqu'à dissolution complète; il fallait de 5 à 20 minutes.

Après cela, nous refroidissions rapidement sous courant d'eau, tout en continuant de faire barbotter l'azote; après avoir arrêté le courant d'azote, ouvert le ballon, rincé la tubulure et dilué à l'aide de 300 cm³ d'eau distillée, nous ajoutions 5 cm³ d'acide phosphorique pur à 85 %, 5 gouttes de diphénylamine sulfonate de baryum en solution aqueuse à 0,1 % et titrions par le bichromate de potassium en solution $\frac{N}{10}$ jusqu'à virage de l'indicateur au bleu violacé.

3 - Interprétation des résultats.

Pour chaque échantillon, nous faisons au moins deux analyses et un essai à blanc dans les mêmes conditions. Ceci nous a permis de déterminer le volume v cm³ de liqueur oxydante $\frac{N}{10}$ correspondant à p mg d'oxyde mixte et d'en déduire la valeur expérimentale de y :

$$y_{\text{exp.}} = \frac{v M}{20.000 p}$$

où M représente la masse moléculaire $Co_{1+2y}Fe_{2-2y}O_4$ calculée à partir des proportions relatives de fer et de cobalt dans les oxydes mixtes.

Les valeurs obtenues sont réunies dans le tableau X et représentées dans la figure 12. Elles sont généralement un peu faibles par rapport aux valeurs calculées de y (dernière colonne du tableau) ou à la courbe théorique $y = f(Co \%)$ tracée dans la figure 12. Les conditions dans lesquelles on opère, notamment la faiblesse de la prise d'essai, sont la cause d'une certaine imprecision.

Toutefois l'accord avec la formule globale de cette solution solide est bon, et l'on peut considérer cette formule vérifiée.

Pour des teneurs en cobalt inférieures à 33,3%Co, il n'y a pas d'oxydation du sel de Mohr. D'autre part, étant donné la faible étendue du domaine monophasé, même à 1.000° C, il n'a pas été possible de donner une confirmation expérimentale à l'hypothèse d'une solution solide non stoechiométrique dans ce domaine de compositions.

DEUXIEME PARTIE

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DES OXYDES MIXTES DE

COBALT ET DE METAUX BIVALENTS (Ni , Mg , Zn)

CHAPITRE V

GENERALITES

Nous avons tenté de substituer au cobalt bivalent que renferme Co_3O_4 d'autres ions bivalents : Ni , Mg ou Zn , dans l'espoir de connaître l'état de valence du cobalt de valence supérieure à II en admettant que l'on ait pu réaliser une substitution totale.

Ainsi, si M représente Ni , Mg ou Zn , une substitution permettant d'obtenir le composé M_2CoO_4 , indiquerait la présence de cobalt tétravalent; si l'on n'obtient que le composé MCo_2O_4 , il est logique d'admettre la présence de cobalt trivalent, à moins que la substitution n'ait pu être totale; dans ce cas, il resterait du cobalt bivalent et tétravalent dans le rapport 1 : 1 .

L'étude des systèmes d'oxydes mixtes constitués par un oxyde de cobalt et de l'oxyde de nickel, magnésium ou zinc , a déjà été abordée :

1 - HEDVALL , par des examens purement microscopiques, a mis en évidence l'existence :

a) de solutions solides entre ZnO et CoO ou un "cobaltozincate" ; ces solutions solides auraient une structure hexagonale (14a)

b) de solutions solides entre CoO et MgO (14b) et entre CoO et NiO (14 c) de structure cubique.

2 - HOLGERSSON et HARLSSON (15 a) grâce à des clichés de diffraction des rayons X , ont confirmé les résultats de HEDVALL concernant ces deux derniers systèmes. Ils ont également déterminé le paramètre des solutions solides, en faisant des mesures à l'aide d'une chambre de Debye-Scherrer de 50 mm de diamètre, avec le rayonnement du fer et sans étalon, et en prenant la moyenne arithmétique des valeurs trouvées pour chacune des raies observées; dans les chiffres publiés, la dispersion des résultats est en général de $\pm 0,005$ à $0,015 \text{ \AA}$. A l'aide de ces valeurs, les auteurs tracent la courbe de variation du paramètre en fonction de la composition des oxydes mixtes et obtenant sensiblement une droite, admettent la loi de Vegard vérifiée.

3 - NATTA et PASSERINI (20) ont montré par une étude aux rayons X que les produits de calcination à 1.000°C des oxydes de cobalt et de zinc peuvent être soit une solution solide de structure hexagonale type ZnO , dans le cas d'oxydes pauvres en cobalt (moins de 30 % CoO) soit une solution solide de structure cubique type CoO dans le cas

d'oxydes riches en cobalt (plus de 70 % CoO) , soit un mélange des deux types de solutions solides pour des compositions intermédiaires. Ils ont également cru observer, à la suite de NATTA et STRADA (21) dans des oxydes mixtes préparés à l'air à 800°C un cobaltite de zinc ZnCo_2O_4 qui possède toutes les propriétés de Co_3O_4 (paramètre cristallin - température de décomposition avec perte d'oxygène - non dissolution dans les acides dilués).

4 - HOLGERSSON et KARLSSON (15 b) ont confirmé à l'aide de diagrammes de rayons X et de mesures de paramètres, l'existence du "cobaltite" de Zn ; ils ont mis en évidence celle des "cobaltites" de Mg , Mn , Ni et Cu . Leurs mesures du paramètre de ces oxydes mixtes sont peu précises et conduisent à des valeurs peu différentes de celle du paramètre de Co_3O_4 . De plus les auteurs n'ont préparé dans chaque cas qu'un seul échantillon constitué par le produit de calcination à 850°C de deux molécules de nitrates de cobalt pour 1 de nitrate de métal bivalent; ils considéraient implicitement avoir affaire à des ions Co^{3+} et de plus leurs échantillons n'étaient pas toujours monophasés.

Il nous a paru nécessaire de reprendre ces études avec des moyens perfectionnés, et en travaillant dans des domaines de températures et de compositions beaucoup plus étendus (22 a) .

CHAPITRE VI

OXYDES MIXTES DE COBALT - NICKEL

Préparation.

Les oxydes mixtes de cobalt-nickel ont été préparés par chauffage à l'air, à différentes températures, de mélanges intimes de nitrate de cobalt et de nitrate de nickel réalisés en dissolvant des quantités connues de nitrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en proportions convenables, puis en évaporant ces solutions à l'étuve à 160°C , jusqu'à siccité et en pulvérisant finement le solide gris-noir hygroscopique obtenu.

Ces produits, s'ils ne sont pas parfaitement secs, fondent à température modérée (200° environ) en se décomposant partiellement; la décomposition s'achève en milieu solide.

La durée de chauffage des nitrates a été, soit de 0 h.30 à 4 heures, à des températures de 300 à 500°C dans le but d'obtenir des composés instables, soit de 10, 24, 48 ou 72 heures, à des températures de 300 à 1.000°C , afin de préparer des oxydes aussi proches que possible de l'état d'équilibre chimique correspondant à leur composition, à la température de chauffage considérée.

Nous avons admis, étant donnée la non volatilité des nitrates et des oxydes utilisés, que tout le cobalt et le nickel contenus dans les nitrates de départ, se retrouvent dans le produit de calcination. Des calcinations et pesées effectuées sur les sels purs nous ont prouvé que ceci était vérifié avec une concordance relative de l'ordre de 1 % et généralement meilleure.

Nous avons exprimé la composition des oxydes en nombre d'atomes de cobalt par 100 atomes de cobalt et de nickel; connaissant les masses MCo et MNi de nitrates hexahydratés de cobalt et de nickel, nous pouvons en déduire cette teneur en atomes de cobalt :

$$\text{Co \%} = \frac{100}{1 + 1,0009 \frac{\text{M.Ni}}{\text{M.Co}}}$$

Les produits mixtes utilisés répondent aux compositions :

TABLEAU XI

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Co %	20,0	33,3	50,0	58,0	65,6	76,0	80,0	90,0	95,0

Nous avons également essayé d'utiliser, comme matières premières, soit des mélanges d'oxalates dihydratés de cobalt et de nickel, soit des oxalates mixtes, comme nous l'avions fait pour la préparation d'oxydes mixtes de cobalt fer. Nos essais nous ont montré que les résultats étaient les mêmes après calcination à haute température, mais en raison de la moindre oxydabilité du nickel et du cobalt que du fer, nous avons craint de préparer nos produits dans un milieu réducteur et de ne pas obtenir aux températures modérées des phases présentant comme nous le désirions le degré d'oxydation maximum.

Enfin, le chauffage d'un mélange d'oxydes $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{NiO}$ ne donne pas lieu, aux températures moyennes (300 à 500° C) à des réactions appréciables : on n'observe aux rayons X que les deux systèmes de raies de Co_3O_4 et de NiO . Ce mode de préparation a dû être abandonné.

Méthodes d'étude des oxydes.

Les échantillons préparés comme nous venons de le voir ont été examinés aux rayons X pour déterminer le nombre et la nature des phases qui les composent. Ces examens ont été effectués généralement par la méthode Debye-Scherrer ordinaire, avec le rayonnement du chrome. Ce rayonnement donne en effet des clichés de diffraction dans lesquels les raies sont très dispersées, ce qui en rend l'étude facile. Dans certains cas, nous avons eu recours à la méthode plus fine de Seeman-Bohlin, en utilisant le rayonnement strictement monochromatique du chrome.

Lorsque les échantillons étaient monophasés, nous avons déterminé leur paramètre cristallin, soit par la méthode de diffraction des rayons X en retour, avec étalon, soit par la méthode de Seeman-Bohlin, avec étalon. Nous avons ensuite tracé la courbe de variation de ce paramètre en fonction de la composition.

Nous nous sommes également servis des mesures de paramètres pour déterminer à l'aide de cette courbe, la composition d'une des phases d'un mélange d'oxydes mixtes et en déduire les limites des domaines biphasés.

Enfin, en examinant aux rayons X un échantillon originellement monophasé, porté à une température inférieure à la température où il doit être monophasé, nous avons étudié la réversibilité des transformations chimiques dont il est le siège.

Résultats généraux (Figure 13) .

Après calcination à 350° C, nos produits apparaissent biphasés et constitués par une phase cubique à faces centrées, type NiO , et une phase à structure de spinelle, pour des teneurs en cobalt inférieures à 66,6 %. Pour des teneurs supérieures, ils apparaissent constitués uniquement par une phase à structure de spinelle, attirable à l'aimant, comme l'avaient signalé HOLGERSSON et KARLSSON (15 b). SI L'ON OPERE LA CALCINATION AU VOISINAGE DE 500° C, CETTE PHASE A

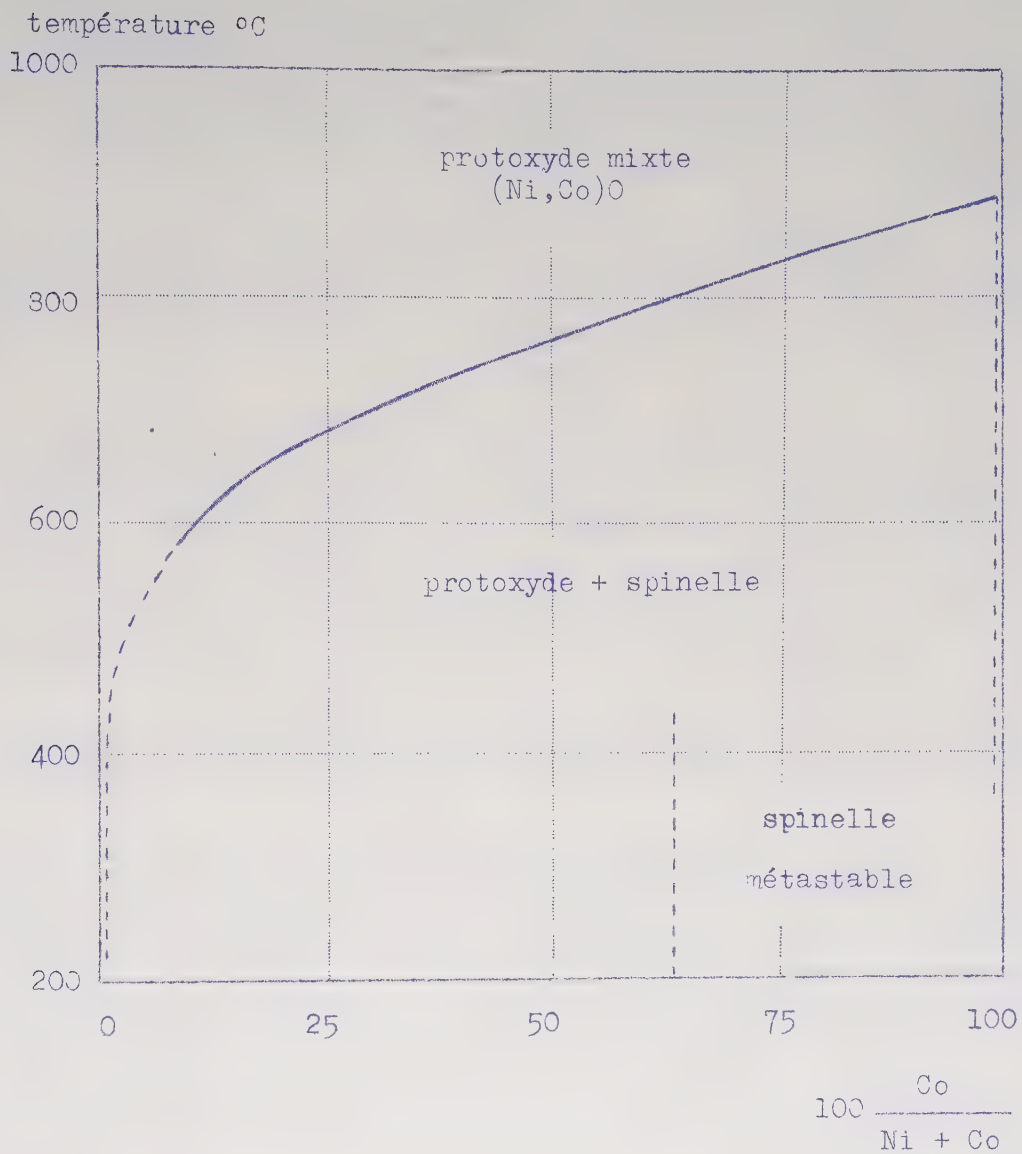


Figure 13

Diagramme d'équilibre des oxydes mixtes
de cobalt et de nickel.

STRUCTURE DE SPINELLE SE DECOMPOSE LENTEMENT : IL APPARAÎT UNE PHASE CUBIQUE A FACES CENTREES ET DE L'OXYDE MIXTE DE COBALT CONSERVANT PEUT ETRE UNE TRES FAIBLE QUANTITE DE NICKEL (INFERIEURE A 5% ATOMES DE Ni) EN SOLUTION SOLIDE. CETTE DECOMPOSITION EST IRREVERSIBLE ET DOIT ETRE ATTRIBUEE A LA TRANSFORMATION D'UNE PHASE METASTABLE QUI SEMBLE ETRE UNE SOLUTION SOLIDE DE NiO DANS Co_3O_4 , JUSQU'A UNE COMPOSITION LIMITE CORRESPONDANT A NiCo_2O_4 ("colbatite" de nickel) EN UN SYSTEME STABLE A DEUX PHASES EN EQUILIBRE.

Au voisinage de 500°C , on n'observe donc, à l'état stable, qu'un mélange de deux phases : une phase cubique à faces centrées correspondant sensiblement à NiO d'après la détermination du paramètre, et une phase spinelle constituée par Co_3O_4 ne contenant que peu ou pas d'oxyde de nickel en solution solide.

AU-DESSUS DE CETTE TEMPERATURE, ON CONTINUE A OBSERVER LA PHASE SPINELLE SANS MODIFICATION, ALORS QUE LA PHASE PROTOXYDE S'ENRICHIT PROGRESSIVEMENT EN COBALT ET VOIT SON PARAMETRE AUGMENTER AU FUR ET A MESURE QUE LA TEMPERATURE CROIT. Les températures et compositions correspondant à la limite de ce domaine biphasé, du côté des faibles teneurs en Co, sont indiquées dans le Tableau XII établi d'après les mesures de paramètres (méthode en retour avec NaCl comme étalon, et rayonnement du fer) et la courbe de variation du paramètre en fonction de la composition qui sera donnée plus loin.

AU-DESSUS DE CETTE LIMITE, ON N'OBTIENT QUE LE PROTOXYDE MIXTE (Ni, Co) O.

La limite de passage du domaine biphasé au domaine monophasé protoxyde semble bien réversible; en effet, si l'on porte un de ces protoxydes mixtes à une température un peu inférieure à la température limite indiquée, il se dédouble en se réoxydant partiellement avec formation d'un nouveau protoxyde mixte, appauvri en cobalt, et d'un oxyde à structure de spinelle dont le paramètre ne diffère pas de celui de Co_3O_4 . Toutefois si on le porte à une température notablement plus basse, par exemple 600°C pour un oxyde à 66,6% Co alors que sa décomposition doit avoir lieu vers 920°C , on n'observe au bout de 24 heures qu'une réaction partielle : en effet, la mesure du paramètre de la nouvelle phase cubique à faces centrées ne donne pour celle-ci qu'une composition de 28 % Co alors qu'elle devrait être théoriquement de 10 %. De plus on n'observe pas l'existence d'un résidu du protoxyde d'origine.

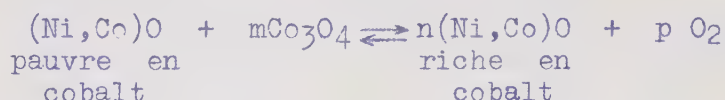
Enfin, si l'on porte un protoxyde mixte à une température modérée, par exemple 470°C pour un oxyde à 80 % Co, dont la limite de démixtion est à 860°C on n'observe aucune altération.

CES FAITS SONT A RAPPROCHER DE CEUX QUE NOUS AVONS SIGNALES DANS LE CAS DE LA DECOMPOSITION DES OXYDES MIXTES DE COBALT FER A STRUCTURE DE SPINELLE (chapitre III). LES UNS ET LES AUTRES TEMOIGNENT DE LA DIFFICULTE AVEC LAQUELLE L'ETAT D'EQUILIBRE CHIMIQUE SE REALISE DANS DES SOLIDES CRISTALLISES QUI SONT LE SIEGE DE TRANSFORMATIONS DANS DES CONDITIONS DE TEMPERATURES ET DE COMPOSITION ELOIGNEES DES CONDITIONS D'EQUILIBRE.

T A B L E A U X I I

Températures de formation du protoxyde mixte ° C	Paramètres Å	Compositions correspondantes $Co \% = \frac{100 \text{ Co}}{Ni + Co}$
540	4,168	très voisine de 0 (NiO)
620	4,179	13
710	4,192	28
770	4,209	50
840	4,233	77
890	4,247	94
900	4,252	100 (CoO)

Comme dans le cas des oxydes mixtes de cobalt fer, le passage du domaine biphasé spinelle + protoxyde mixtes au domaine mono phasé protoxyde mixte s'effectue avec dégagement d'oxygène et correspond à la décomposition de Co_3O_4 en CoO .



Il en résulte que la pression doit avoir une influence sur cette réaction et que la forme du diagramme d'équilibre peut en être altérée. Les expériences ont toujours été effectuées à la pression atmosphérique et le diagramme donné ne vaut que pour cette pression. Cette remarque s'applique également aux système d'oxydes de cobalt-magnésium et de cobalt-zinc étudiés dans les chapitres précédents.

Mesure du paramètre des protoxydes mixtes.

Nous avons déterminé le paramètre des protoxydes mixtes $(Ni, Co)O$ par la méthode de diffraction des rayons X en retour, avec le rayonnement du fer (non filtré), et le chlorure de sodium comme étalon (raie étalon $d_{440} = 0,971087 \text{ Å}$).

Les mesures ont porté sur les raies α_1 , 400 et 331 (quand elle est visible) ainsi que sur la raie β 420. La variation de paramètres entre CoO et NiO correspond à $0,084 \text{ Å}$. Dans les conditions où nous opérons, elle s'est traduite sur nos diagrammes par une variation du diamètre des raies de diffraction, qui a atteint 18 mm dans le cas de la raie 400. Avec une telle sensibilité, nos résultats peuvent être affirmés à $\pm 0,002 \text{ Å}$ près. Les échantillons sur lesquels ces mesures ont été effectuées avaient été préparés à 980° C . Les

résultats sont rassemblés dans le tableau XIII et représentés sur la figure 14. On remarque une variation linéaire du paramètre en fonction de la composition atomique, ce qui satisfait à la loi de Végard (25). Ces protoxydes mixtes ont des couleurs allant du gris au vert clair.

T A B L E A U XIII

Compositions Co % = $\frac{100 \text{ Co}}{\text{Ni} + \text{Co}}$	Paramètres a Å
0 (NiO)	4,168
20,0	4,185
33,3	4,196
50,0	4,210
66,6	4,225
80,0	4,236
100 (CoO)	4,252

Etude des oxydes mixtes à structure de spinelle.

Les examens qualitatifs aux rayons X montrent que l'on peut obtenir des oxydes mixtes à structure de spinelle aux températures de 300 à 400° C et pour des compositions comprises entre 66,6 et 100 % Co. Ces oxydes mixtes sont attirables à l'aimant. Chauffés au-dessus de 400° C, ils tendent à se décomposer en NiO et Co₃O₄ de façon irréversible; ce sont donc des composés métastables mais, grâce à la lenteur de leur décomposition, il nous a été possible de mesurer leur paramètre cristallin et de déterminer leur courbe thermomagnétique. Tous ces oxydes mixtes sont noirs.

a - Paramètres cristallins.

Les paramètres cristallins ont été déterminés sur des échantillons préparés par chauffage à 360° C pendant 24 heures. Leur état de cristallisation ne permet pas d'employer la méthode de diffraction des rayons X en retour, avec étalon. Nous avons opéré avec le rayonnement monochromatique CrK α , en chambre de Seeman-Bohlin avec NaCl comme étalon. Cette méthode a donné une précision suffisante grâce à la proximité des raies 200 de l'étalon et 220 du spinelle, d'une part, et des raies 220 de l'étalon et 400 du spinelle d'autre part. Les lectures des diagrammes effectuées à l'aide d'un comparateur montrent que les deux premières raies sont distantes de 0,7 mm, les deux autres de 1,1 mm. Nous avons pu mettre en évidence une variation des positions des raies 220 et 400 du spinelle, augmentant ces distances de 0,3 et 0,4 mm respectivement et au maximum, dans le cas de l'oxyde mixte à 66,6 % Co, qui répond à la formule NiCo₂O₄.

Les résultats de nos mesures (à $\pm 0,007 \text{ \AA}$ près, chiffre qui correspond à une variation de $\pm 0,1 \text{ mm}$ sur la raie 400) sont donnés dans le tableau XIV.

ON PEUT EN DEDUIRE L'EXISTENCE DU COMPOSE NiCo_2O_4 ET D'UNE SOLUTION SOLIDE DE SUBSTITUTION $\text{NiCo}_2\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4$. Toutefois le sens de cette variation constitue une anomalie car, quand à partir de Co_3O_4 , on substitue du nickel à du cobalt, on constate une augmentation du paramètre, alors que le rayon ionique de Ni^{2+} est plus petit que celui de Co^{2+} et que les paramètres des aluminate, chromite et ferrite de nickel sont plus petits que ceux des aluminate, chromite et ferrite de cobalt.

T A B L E A U XIV

Compositions Co % = $\frac{100 \text{ Co}}{\text{Ni} + \text{Co}}$	Paramètres à $\text{\AA}$
100 (Co_3O_4)	8,070
80,0	8,084
73,0	8,091
66,5	8,098
58,0 } biphasés	8,098
50,0 }	

La cause peut en être une modification de la nature du type du spinelle (normal ou inverse) ou des forces de liaison (chap. 9).

b - Propriétés magnétiques.

Nous avons tenté de déterminer les points de Curie ferromagnétiques de ces oxydes mixtes, à l'aide du thermomagnétomètre, mais les courbes thermomagnétiques que l'on obtient ont une allure hyperbolique caractéristique d'échantillons microcristallins et il n'est pas possible d'affirmer une température de Curie. Il n'est pas possible non plus de les faire recristalliser par chauffage sans les détruire. Dans ces conditions, les échantillons à 58 et 66,5 % Co chauffés 48 heures à 350°C cessent d'être attirables à l'aimant entre 320 et 350°C ; l'échantillon à 80 % Co, entre 180 et 200°C . Dans tous les cas, ces courbes thermomagnétiques sont réversibles et parfaitement reproductibles.

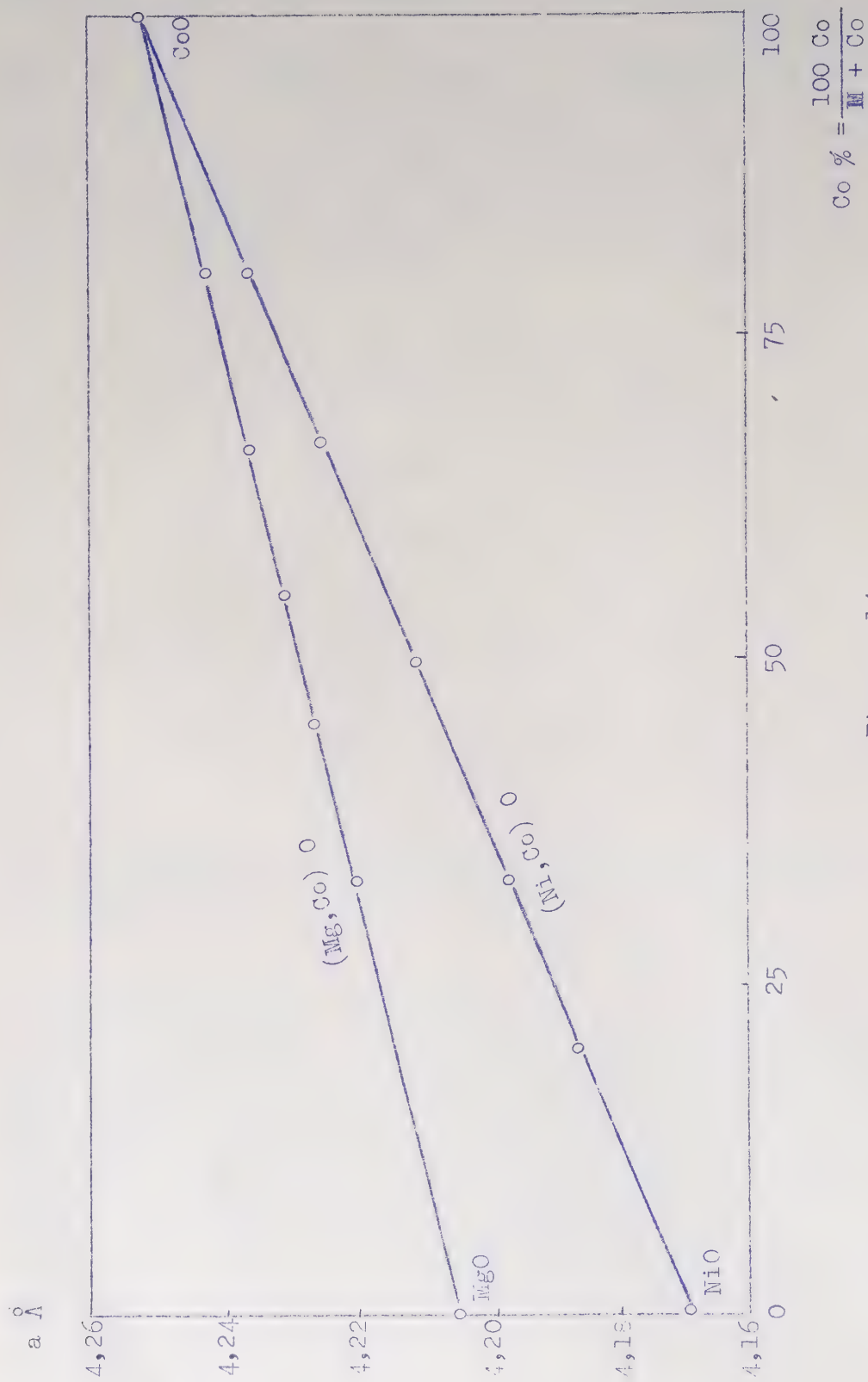


Figure 14

Paramètres des protoxydes mixtes (Mg,Co)O et (Ni,Co)O

CHAPITRE VII

OXYDES MIXTES DE COBALT MAGNESIUM

La préparation et l'étude de ces oxydes ont été effectuées dans les mêmes conditions que dans le cas des oxydes mixtes de cobalt nickel et pour les mêmes raisons.

Les échantillons, préparés à partir de mélanges intimes de nitrates hexahydratés, répondent aux compositions atomiques données dans le tableau XV.

T A B L E A U X V

Echantillons	1	2	3	4	6	7
Co %	20	33,3	45	55	66,6	80,0

Ces compositions sont déduites des masses M_{Mg} et M_{Co} de nitrate de magnésium et de cobalt utilisées

$$Co \% = \frac{100}{1 + 1,135 \frac{M.Mg}{M.Co}}$$

Résultats généraux. Figure 15.

Les rayons X ont révélé que tous les échantillons, préparés aux températures inférieures à 700° C, sont biphasés et constitués par une phase à structure de protoxyde et une phase à structure de spinelle à l'exception des échantillons d'oxydes à 66,6 et 80,0% Co préparés à 280° C et d'oxyde à 80 % Co préparé à 350° C qui apparaissent monophasés à structure de spinelle. Dans ces conditions la phase protoxyde a même paramètre cristallin que la magnésie (4,204 Å) et peut être considérée comme de la magnésie n'ayant pas dissous d'oxyde de cobalt ou n'en ayant dissous que fort peu.

La phase spinelle, ainsi que les échantillons dans lesquels les rayons X ne mettent en évidence qu'un oxyde à structure de spinelle, ont même paramètre cristallin que l'oxyde Co_3O_4 et l'on peut penser n'avoir affaire qu'à Co_3O_4 n'ayant pas dissous de magnésie à l'état solide; d'ailleurs, dans le cas de ces échantillons préparés à des températures peu élevées, la magnésie est très mal cristallisée et donne des raies de diffraction des rayons X très floues et peu visibles. Une analyse chimique montre que l'on a bien, dans ces

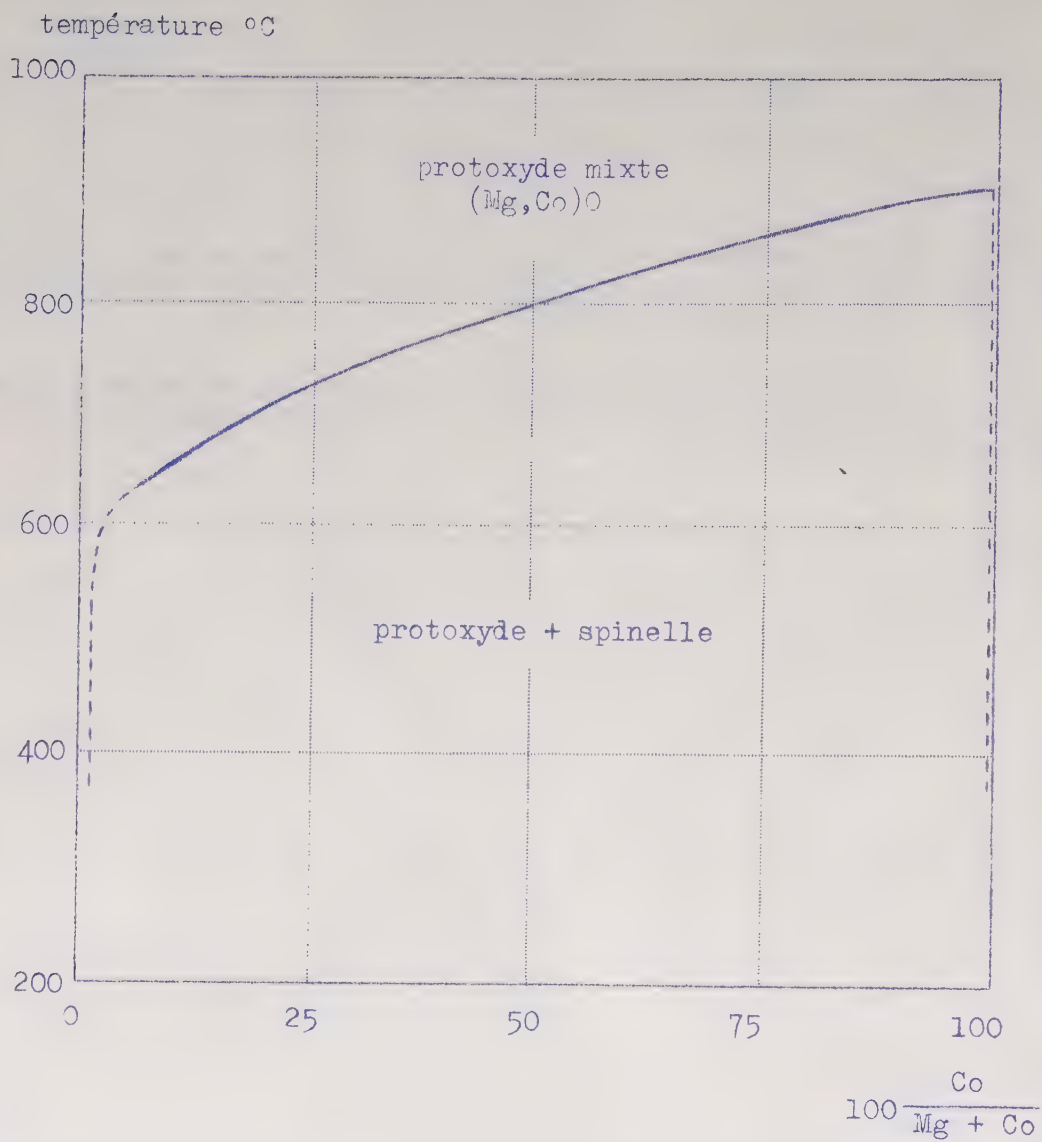


Figure 15

Diagramme d'équilibre des oxydes mixtes de cobalt magnésium.

échantillons apparemment monophasés, de la magnésie libre: en effet, une simple ébullition dans 500 cm³ d'eau distillée, de 200 à 300 mg d'échantillon pendant 20 minutes, suffit à en extraire la magnésie par dissolution, et la liqueur, après filtration donne un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, ainsi qu'une réaction positive au jaune thiazol (virage au rouge par formation de laque).

Remarquons que 100 mg de magnésie, provenant de la calcination du nitrate de magnésium à 280° C pendant 24 heures se dissolvent complètement, dans l'eau bouillante, dans les conditions où nous avons opéré.

IL N'EXISTE DONC PAS DE " COBALTITE " DE MAGNESIUM MEME METASTABLE, DANS LES CONDITIONS EXPERIMENTALES OU NOUS NOUS SOMMES PLACES, NON PLUS QUE DE SOLUTION SOLIDE $MgCo_2O_4 - Co_3O_4$.

PAR AILLEURS, AUCUN DE CES ECHANTILLONS N'EST ATTIRABLE A L'AIMANT.

Si l'on prépare les échantillons à des températures supérieures à 700° C, on observe que la phase protoxyde dissout progressivement de l'oxyde de cobalt et le domaine biphasé, constitué par cette phase protoxyde et Co_3O_4 se resserre au fur et à mesure que la température croît. On obtient finalement une solution solide sans lacune de miscibilité (Mg, Co)O. La limite de ce domaine, déterminée à la suite des mesures de paramètres, et en se servant des résultats exprimés dans le paragraphe suivant, est donnée dans le tableau XVI. Comme dans le cas des oxydes mixtes de cobalt nickel (chapitre VI) cette limite ne correspond qu'à des essais effectués à la pression ordinaire, il est probable qu'à une pression partielle d'oxygène différente la réaction qui accompagne le changement de valence du cobalt conduirait à une limite différente.

T A B L E A U XVI

Températures de formation du protoxyde mixte	Paramètre a Å	Compositions correspondantes $Co \% = \frac{100 Co}{Mg + Co}$
690° C	4,204 Å	très voisine de 0 (MgO)
740	4,216	26
800	4,228	51
860	4,238	72
900	5,252	100 (CoO)

Cette limite correspond bien à des phénomènes réversibles. En effet si l'on ramène à une température un peu inférieure à celle correspondant à cette limite un protoxyde mixte préparé au cours d'un essai antérieur, on observe sa décomposition en un autre protoxyde mixte et Co_3O_4 . Toutefois, cette décomposition peut ne pas être totale ou ne pas se produire si la température est trop basse (de l'ordre de 400°C).

En aucun cas nous n'avons observé de composé répondant à la formule CoO_2 , MgO ; ce composé, rouge grenat foncé dont DUFAU avait signalé l'existence (8) et qu'il avait préparé au four à arc de MOISSAN est vraisemblablement une protoxyde mixte de cobalt magnésium, partiellement réoxydé par refroidissement. Les mesures de moment à saturation (24) effectuées sur un échantillon de ce produit ne peuvent, en aucune façon, donner le moment magnétique du cobalt tétravalent.

Mesure du paramètre des protoxydes mixtes.

Nous avons déterminé le paramètre des protoxydes mixtes $(\text{Mg}, \text{Co})\text{O}$ préparés entre 950 et 1.000°C , en nous plaçant dans les mêmes conditions que dans le cas des protoxydes mixtes de cobalt nickel. Toutefois, l'écart de paramètres étant plus faible ($0,048 \text{ \AA}$) la variation du diamètre des raies de diffraction est également plus faible; par exemple dans le cas de la raie $400\alpha_1$, il n'est que de 10mm . La sensibilité est toujours excellente et nos résultats peuvent encore être affirmés à $\pm 0,002 \text{ \AA}$. Ils sont rassemblés dans le tableau XVII et représentés sur la figure 14. La loi de Végard se trouve encore satisfaite. Ces protoxydes mixtes sont de couleur rose.

T A B L E A U XVII

Compositions $\text{Co \%} = \frac{100 \text{ Co}}{\text{Mg} + \text{Co}}$	Paramètres a $\text{\AA}$
0 (MgO)	4,204
33,3	4,219
45	4,226
55	4,230
66,6	4,236
80	4,242
100	4,252

CHAPITRE VIII

OXYDES MIXTES DE COBALT ZINC

La préparation et l'étude de ces oxydes ont été effectuées dans les mêmes conditions que dans le cas des oxydes mixtes de cobalt nickel ou de cobalt magnésium et pour les mêmes raisons.

Toutefois, il est bien connu que l'oxyde de zinc tend à jaunir par chauffage et ce changement de teinte s'interprète comme résultant d'une très légère perte d'oxygène; le zinc métallique libéré de ce fait reste dissous dans le réseau de l'oxyde et donne ainsi naissance à un composé non stoechiométrique dont la maille varie légèrement, le paramètre c subissant une légère augmentation (9).

Nous avons vérifié que ce phénomène, irréversible après un chauffage sous vide, était parfaitement réversible et ne donnait pas lieu à une altération sensible de l'oxyde, susceptible de fausser la composition des préparations, quand le chauffage avait lieu à l'air. DU NITRATE DE ZINC $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, CHAUFFE PLUSIEURS HEURES A 420 ; 600 ; 720 ; 880 et 920° C NOUS A TOUJOURS DONNE LE MEME POIDS D'OXYDE A 0,6 % PRES ET CE POIDS CONCORDAIT DANS LES MEMES LIMITES AVEC LA QUANTITE THEORIQUE D'OXYDE QUE L'ON PEUT OBTENIR A PARTIR DU NITRATE .

Ceci a rendu possible la préparation d'échantillons constitués par des mélanges intimes de nitrates hexahydratés dont la composition, toujours exprimés en atomes de cobalt pour 100 étomes métalliques, peut être déterminée à l'aide de la formule :

$$Co \% = \frac{100}{1 + 0,9783 \frac{M_{Zn}}{M_{Co}}}$$

où M_{Zn} et M_{Co} représentent respectivement les masses de nitrates de Zn et de Co utilisées. Les échantillons répondent aux compositions données dans le tableaux XVIII.

T A B L E A U XVIII

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Co %	10	20	27	33,3	50	58	66,7	73	80	90

Résultats généraux.

Les examens obtenus aux rayons X des échantillons après chauffage révèlent l'existence de trois types de solutions solides :

1 - AUX TEMPERATURES INFÉRIEURES A 550° - 600° C , UNE SOLUTION SOLIDE A STRUCTURE DE SPINELLE, DONT LES COMPOSITIONS LIMITES SONT 66,6 % Co (ZnCo_2O_4) et 100 % Co.

2 - AUX TEMPERATURES VOISINES ET SUPÉRIEURES A 900° C, UNE SOLUTION SOLIDE RICHE EN COBALT ET DE STRUCTURE CUBIQUE A FACES CENTRÉES (TYPE CoO) .

3 - DANS LE DOMAINE DE 900 à 1.000° C , UNE SOLUTION SOLIDE RICHE EN ZINC ET DE STRUCTURE HEXAGONALE (TYPE ZnO).

AUCUN DE CES OXYDES MIXTES N'EST ATTIRABLE À L'AIMANT.

Le diagramme d'équilibre de ce système d'oxydes (figure 16) est plus compliqué que dans les cas précédents, puisqu'il existe aux hautes températures deux types de protoxydes de structures différentes. Son étude a été rendue très difficile par le fait que des mesures quantitatives sont pratiquement impossibles, le paramètre des différentes solutions solides restant sensiblement invariable. En effet , le paramètre de la maille cubique des oxydes mixtes à structure de spinelle varie seulement de 8,070 à 8,085 Å quand on passe de Co_3O_4 à l'oxyde à 66,6 % Co , auquel correspond la formule ZnCo_2O_4 . Les protoxydes mixtes cubiques, obtenus à 1.000° C répondant aux compositions 73 , 80 et 90 % Co , ont même paramètre à 0,002 Å près que CoO (4,252 Å) . Enfin, le protoxyde mixte à 10 % Co de structure hexagonale et la phase hexagonale de l'échantillon à 20 % Co (biphasé) tous deux obtenus à 1.000° C ont mêmes paramètres à 0,01 Å près que ZnO ($a = 3,25$ Å et $c = 5,19$ Å); les mesures ont été effectuées en chambre de Seeman-Bohlin, en utilisant le rayonnement rigoureusement monochromatique $K\alpha$, du chrome, et du Co_3O_4 comme étalon; la sensibilité de cette méthode provient du fait que les raies 220 de Co_3O_4 et 100 de ZnO sont très voisines sur nos clichés de diffraction (0,75 mm) , de même que les raies 101 de ZnO et 311 de Co_3O_4 (1,00 mm) ; la raie 002 de ZnO se situe entre les raies 100 et 101 de ZnO et peut être mesurée de façon assez précise par interpolation, mais avec une sensibilité moindre.

De cette façon, la détermination des limites des phases n'a pu être faite qu'à l'aide de l'identification qualitative des phases aux rayons X , soit par la méthode de Debye-Scherrer ordinaire, avec le rayonnement du chrome soit par la méthode de Seeman-Bohlin , en utilisant le rayonnement monochromatique $K\alpha$ du fer ou du chrome.

Dans le domaine des faibles teneurs en cobalt, la limite de la phase protoxyde hexagonale est toujours inférieure à 10 % Co aux températures inférieures à 960° C. Elle est comprise entre 10 et 20 % Co à 1.000° C. Ces oxydes mixtes sont vert intense.

Pour des compositions comprises entre 66,6 et 100 % Co les

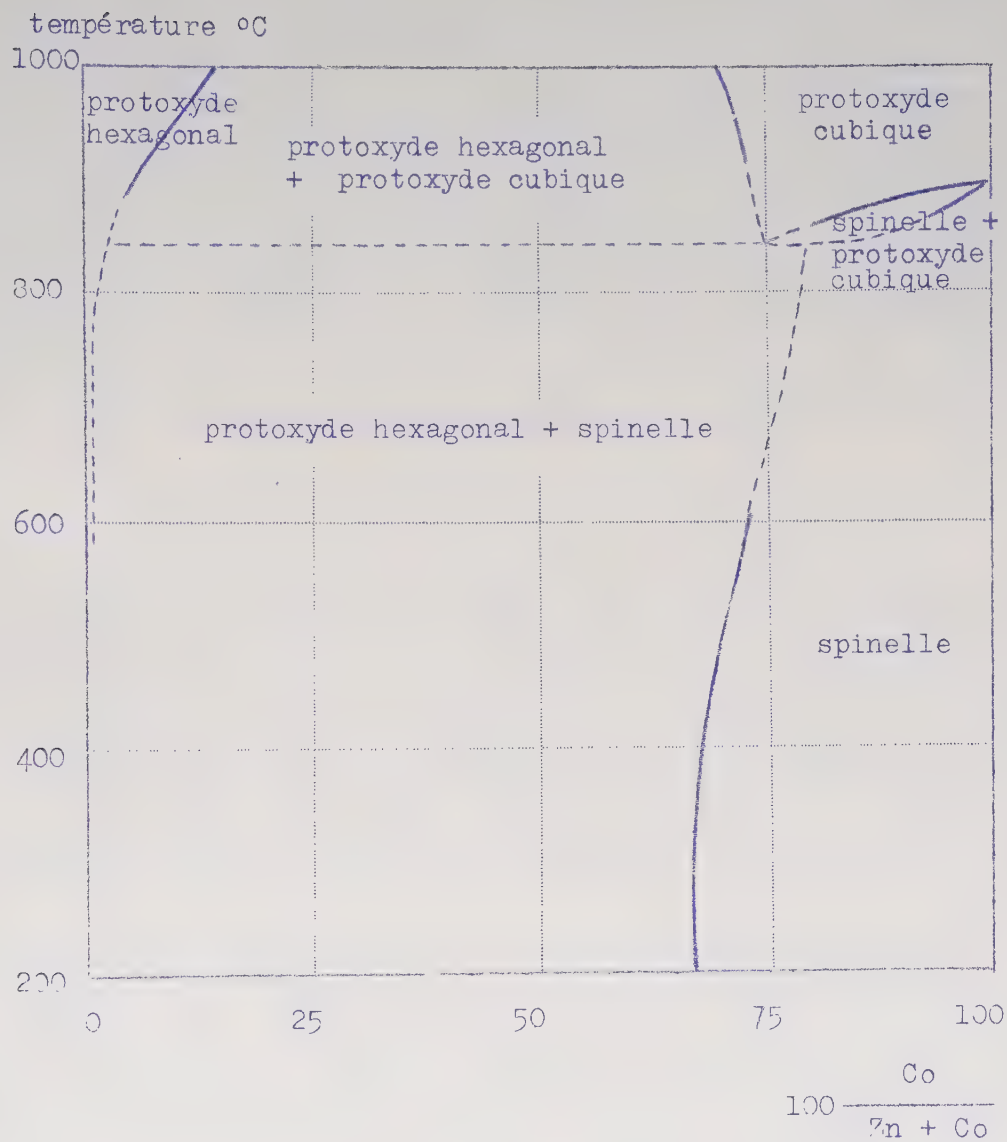


Figure 16

Diagramme d'équilibre des oxydes mixtes de cobalt zinc.

échantillons sont monophasés à structure de spinelle aux températures inférieures à 600°C . A 650°C , les échantillons à 66,6 et 73% Co apparaissent biphasés et constitués par une phase à structure de spinelle et une phase hexagonale dont il n'est pas possible de définir la composition (moins de 10 % Co). Les échantillons à 80 et 90 % Co restent monophasés jusqu'à la température de 840°C approximativement. Entre 840°C et 880°C ils se décomposent en un oxyde à structure de spinelle et un oxyde cubique à faces centrées (type CoO), et dès 890°C on peut les obtenir monophasés sous forme de protoxydes mixtes cubiques. A cette même température, l'échantillon à 73 % Co est constitué par une phase hexagonale et une phase cubique à faces centrées. Il devient homogène et uniquement cubique à faces centrées entre 920 et 950°C . A 1.000°C , la limite du domaine monophasé cubique se situe entre 73 et 66,6 % Co. On a pu obtenir à 1.050°C , l'échantillon à 66,6 % Co à l'état monophasé cubique à faces centrées.

Ces protoxydes mixtes cubiques sont marron clair.

Les échantillons contenant de 10 à 66,6 % Co sont biphasés et constitués par une phase hexagonale et une phase spinelle au dessous de 840°C ; au-dessus de 880°C , ils sont toujours biphasés, mais la phase spinelle est remplacée par une phase protoxyde cubique à faces centrées; enfin, aux températures voisines de 870°C , on observe la coexistence des trois phases. On pourrait craindre que la présence simultanée de ces trois phases soit due au fait que l'équilibre chimique n'est pas atteint; mais ceci est peu probable car on observe encore ces trois phases après un séjour d'une semaine à 870°C . Il semble qu'il s'agisse plutôt d'une transformation du type péritectique.

Nous avons pu constater que les transformations indiquées sur le diagramme sont réversibles; en particulier les protoxydes mixtes cubiques à faces centrées riches en cobalt, se réoxydent en oxydes mixtes à structure de spinelle. A 820°C , les oxydes à 80 et 90 % Co, préparés à plus haute température puis refroidis, ont à nouveau la structure de spinelle. Même le protoxyde mixte à 66,6 % Co obtenu monophasé à 1.050°C , se réoxyde par chauffage à 560°C ; mais cette réoxydation est très lente; on la facilite en humectant l'échantillon avec un peu d'acide nitrique pur concentré avant de le mettre au four.

Nous devons noter encore que ce diagramme a été construit à l'aide des résultats d'expériences effectuées à la pression ordinaire. En raison de l'influence que doit avoir la pression d'oxygène sur le changement de valence du cobalt, il est probable qu'à une autre pression la plupart des lignes du diagramme seraient déplacées.

IL EST REMARQUABLE DE CONSTATER L'EXISTENCE DE CETTE SOLUTION SOLIDE STABLE A STRUCTURE DE SPINELLE, ENTRE 66,6 et 100 % Co C'EST A DIRE ENTRE LE "COBALTITE DE ZINC" ZnCo_2O_4 et Co_3O_4 , ALORS QUE, DANS LES MEMES CONDITIONS DE PREPARATION, LE COBALTITE DE MANGANESE N'EXISTE PAS ET LE COBALTITE DE NICKEL EST METASTABLE.

La faible augmentation de paramètre cristallin de 0,070 à 8,035 Å, quand on passe de Co_3O_4 à ZnCo_2O_4 est compatible avec le fait que le rayon ionique de Zn^{2+} (0,74 Å) est un peu plus grand que celui de Co^{2+} (0,72 Å). Notons que le paramètre de l'aluminate et du chromite de zinc (respectivement 8,07 et 8,30 Å) serait un peu inférieur à celui de l'aluminate et du chromite de cobalt (8,08 et 8,32 Å). Au contraire, le ferrite de zinc a un paramètre (8,42 Å) notablement supérieur à celui du ferrite de cobalt (8,37 Å), ce qui serait dû à la différence de nature du spinelle, normal dans le cas du ferrite de zinc, inverse dans le cas du ferrite de cobalt (27).

CHAPITRE IX

CONSTITUTION ET STABILITE DE L'OXYDE Co_3O_4

De l'ensemble de nos résultats expérimentaux et de divers renseignements bibliographiques, il nous semble possible de tirer un certain nombre de conclusions relatives à la constitution de Co_3O_4 . Nous considérerons d'abord, comme nous l'avons fait jusqu'ici, que les forces de liaison de cet oxyde sont de nature ionique. Cela aura l'avantage de nous permettre de raisonner sur un schéma simple mais nous verrons que ce schéma n'est pas entièrement satisfaisant et nous serons amenés à le retoucher.

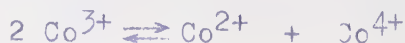
" L'ion cobalt" de valence supérieure à II .

Dans les diagrammes d'équilibre des systèmes d'oxydes de cobalt nickel et de cobalt zinc, la limite à 66,6 % Co du domaine spinelle montre l'impossibilité de remplacer dans Co_3O_4 plus d'un cobalt sur trois par un cation bivalent. LE COBALT RESTANT SE COMPORTE DONC COMME S'IL ETAIT TRIVALENT.

D'autre part, lorsqu'on essaie d'expliquer l'irrégularité au voisinage de 40 % Co des courbes de variation du paramètre cristallin ou du point de Curie des oxydes mixtes de cobalt fer à structure de spinelle en fonction de la composition (chapitre IV), on se rend compte que l'existence d'ions Co^{4+} est peu probable.

En effet, d'après des études cristallographiques (27) et magnétiques (26), on sait que le ferrite de cobalt est un spinelle inverse. Par conséquent, selon que l'on considère Co_3O_4 comme un spinelle normal à cations bivalents et trivalents, ou comme un spinelle inverse, avec ordre, à cations bivalents et tétravalents (chapitre I) on a le choix entre les hypothèses suivantes pour expliquer le mode de passage de CoFe_2O_4 à Co_3O_4 :

- a - la substitution du cobalt au fer dans Co_3O_4 serait accompagnée, dans un domaine de compositions correspondant à celui des irrégularités observées, de la transition du type inverse au type normal de la solution solide à structure de spinelle; mais le cobalt resterait toujours trivalent.
- b - au début de la substitution du cobalt au fer dans CoFe_2O_4 , du cobalt trivalent prendrait la place de fer trivalent, puis, à partir d'une certaine teneur en cobalt, celui-ci se transformerait conformément au schéma :



et ultérieurement, deux ions Fe^{3+} seraient remplacés par un ion Co^{2+} et un ion Co^{4+} .

Discussion.

1 - A partir de CoFe_2O_4 , les deux hypothèses impliquent la substitution de Co^{3+} à Fe^{3+} ; comme le paramètre cristallin diminue, il faut que le volume des ions Co^{3+} soit plus petit que celui des ions Fe^{3+} ; c'est bien le cas puisque le rayon ionique de Co^{3+} est inférieur à celui de Fe^{3+} (WYCKOFF (29) indique 0,65 Å pour Co^{3+} et 0,67 Å pour Fe^{3+}).

2 - La croissance du paramètre cristallin lorsque la composition passe de 39,0 à 41,7 % Co nécessite pour chaque hypothèse une explication différente :

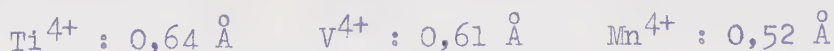
a - dans la première hypothèse, il n'y a rien de surprenant à ce que la transition du spinelle mixte inverse au spinelle mixte normal soit accompagnée d'une augmentation de volume, car si le ferrite de cobalt normal existait, son paramètre devrait être supérieur à celui qu'on observe en réalité; en effet, quand on passe des chromites aux ferrites de zinc et de cadmium, qui sont du type normal, le paramètre croît de 0,12 Å; alors qu'il croît seulement de 0,4 à 0,6 Å lorsqu'on passe des chromites de Mg, Fe, Co ou Ni qui sont du type normal, aux ferrites de Mg, Fe, Co ou Ni que l'on s'accorde à reconnaître comme des spinelles inverses.

b - dans la seconde hypothèse, de changement du mécanisme de substitution du cobalt au fer peut expliquer l'augmentation de volume observée grâce à la transformation



3 - La décroissance du paramètre pour des teneurs en cobalt supérieures à 41,7 % Co ne demande pas d'explication supplémentaire dans le cas de la première hypothèse. La seconde hypothèse implique que la substitution d'un ion Co^{2+} et d'un ion Co^{4+} à deux ions Fe^{3+} s'accompagne d'une diminution de volume. En prenant pour rayons ioniques de Fe^{3+} 0,67 Å et de Co^{2+} , 0,82 Å (11), on trouve que le rayon ionique de Co^{4+} doit être inférieur à 0,37 Å.

Quand on compare cette valeur à celle du rayon atomique du cobalt métal (1,25 Å) ou rayon ionique de Co^{2+} , on se rend compte qu'elle est très faible. Elle est également faible comparée aux valeurs des rayons ioniques des autres ions tétravalents :



Aussi paraît-il peu probable qu'il puisse exister du cobalt tétravalent avec un si faible rayon ionique. Par ailleurs, l'hypothèse dans laquelle nous envisageons l'existence de cet ion fait appel à un mécanisme compliqué qui paraît peu vraisemblable.

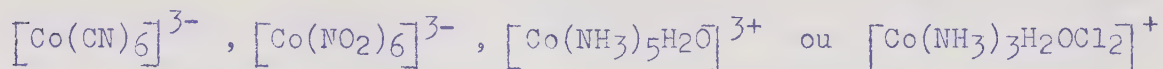
IL NE SEMBLE DONC PAS POSSIBLE DE SOUTENIR L'EXISTENCE D'IONS Co^{4+} .

VERWEY et ses collaborateurs (28) ont montré que lorsqu' on introduit du lithium, sous forme Li_2O , dans le réseau des protoxydes de cobalt ou de nickel, on obtient des oxydes mixtes, dans lesquels le lithium se substitue au cobalt ou au nickel, avec passage simultané à la valence III , d'une partie de cobalt ou du nickel pour contre balancer le déséquilibre ionique produit par la présence de lithium monovalent. Dans le cas du protoxyde de manganèse, ces auteurs n'ont pas obtenu d'oxyde mixte, probablement parce que le manganèse ne donne pas de cations trivalents, mais seulement des cations bivalents ou tétravalents.

Composés covalents du cobalt III.

Dans la littérature chimique, les seuls renseignements sûrs que l'on possède relatifs à l'existence de cobalt de valence supérieure à II concernent les composés du cobalt III : on connaît quelques sels de cobalt trivalent : le fluorure CoF_3 , le sulfate $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, et les aluns de potassium, ammonium, caesium et rubidium, tels que $\text{K Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Mais on connaît surtout plusieurs milliers de complexes du cobalt trivalent, tels que



dans lesquels le cobalt est hexacoordiné avec une disposition octaédrique des liaisons.

REMARQUONS QUE, SI DANS L'OXYDE Co_3O_4 , ON A DU COBALT TRIVALENT DANS LES LACUNES OCTAEDRIQUES (SITES B OU 16 c) LA COORDINATION DU COBALT EST 6 , ET LA DISPOSITION OCTAEDRIQUE DES LIAISONS SE TROUVE REALISEE, COMME DANS CES COMPLEXES. En rapprochant ces faits, nous pouvons nous demander si Co_3O_4 est ionique ou covalent. Le fait que Co_3O_4 donne un spectre d'absorption infrarouge indique qu'il s'agit d'un composé au moins en partie covalent. La comparaison du volume de la maille cristalline et de la somme des volumes des ions qu'elle contient, grâce au calcul de "l'indice d'occupation" de la maille cristalline, nous en donne une autre preuve.

Mais toutefois nous ne pensons pas que l'abandon du schéma ionique mette en défaut nos conclusions relatives au cobalt tétravalent.

"L'indice d'occupation" de la maille cristalline.

Dans le cas des spinelles, il n'est pas possible d'établir une relation simple, linéaire, entre le paramètre de la maille cristalline et les rayons ioniques, comme par exemple dans le cas d'une structure cubique à faces centrées du type CoO . C'est pourquoi nous avons considéré les volumes de la maille et des ions qui la composent.

NOUS APPELONS "INDICE D'OCCUPATION" DE LA MAILLE CRISTALLINE (i) LE RAPPORT DU VOLUME a^3 DE LA MAILLE CRISTALLINE A LA SOMME DES VOLUMES DES IONS SUPPOSES SPHERIQUES $\frac{4\pi}{3} \sum r^3$ qu'elle contient:

$$i = \frac{a^3}{4\pi \sum r^3}$$

Les indices d'occupation sont calculés dans le tableau XIX pour les chromites et les ferrites de Mg , Fe , Co et Ni . Ils sont plus grands que l'unité, c'est-à-dire que les ions, supposés sphériques, n'occupent pas tout le volume, cubique de la maille.

D'autre part ils sont sensiblement constants pour les différents chromites ou les différents ferrites, ce qui prouve l'identité des forces de liaisons.

Si ces intereactions changent, on doit s'attendre à ce que l'indice d'occupation varie par suite de la modification des volumes des ions. En toute rigueur, il se peut d'ailleurs qu'on ne puisse plus parler d'ions. Il est cependant commode de discuter sur ce modèle d'ions sphériques de rayon constant et de voir apparaître dans les variations de l'indice d'occupation les changements dans la nature et l'intensité des forces de liaison.

Dans le cas de Co_3O_4 , si l'on essaie à partir du volume de la maille et de l'indice moyen d'occupation des ferrites (1,694) de déterminer le volume des ions, on trouve $310,248 \text{ \AA}^3$; comme les 32 ions O^{2-} occupent déjà un volume de $308,296 \text{ \AA}^3$, le volume restant pour les 24 cobalt est infime et n'a aucune signification physique. Ceci met nettement en évidence dans ce cas une modification considérable des interactions dans le réseau spinelle.

Inversement, si l'on essaie de déterminer i à partir des rayons des ions et du paramètre cristallin, on trouve $i = 1,523$ avec $0,65 \text{ \AA}$ pour le rayon de Co^{3+} .

CETTE IMPORTANTE VARIATION DE L'INDICE D'OCCUPATION PEUT ETRE ENVISAGEE COMME UNE MANIFESTATION DE FORCES DE LIAISONS DIFFERENTES DES LIAISONS IONIQUES, VRAISEMBLABLEMENT DE NATURE COVALENTE.

Nature de la transition observée dans les oxydes mixtes de cobalt et de fer.

Nous avons observé (chapitre IV) que les courbes de variation dans un champ magnétique constant, de l'attraction de nos échantillons en fonction de la température présentent certaines anomalies que nous avons attribuées à un phénomène du type transition du second ordre. Il semble possible de préciser maintenant que CETTE TRANSITION DOIT S'EFFECTUER ENTRE UN SPINELLE MIXTE INVERSE ET UN SPINELLE MIXTE NORMAL , la répartition des ions dans les différentes lacunes (tétraédriques ou octaédrique) du réseau étant sujette à varier en fonction de la température.

TABLEAU XIX

RAYONS IONIQUES DES IONS (11)

$$\text{O}^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$$

$$\text{Cr}^{3+} = 0,64 \text{ \AA}$$

$$\text{Fe}^{3+} = 0,67 \text{ \AA}$$

$$\text{Mg}^{2+} = 0,78 \text{ \AA}$$

$$\text{Fe}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$$

$$\text{Co}^{2+} = 0,82 \text{ \AA}$$

$$\text{Ni}^{2+} = 0,73 \text{ \AA}$$

Oxydes	Paramètres Cristallins	i	Moyenne
MgCr ₂ O ₄	8,31 $\text{\AA}$	1,679	} 1,676
FeCr ₂ O ₄	8,34	1,681	
CoCr ₂ O ₄	8,32	1,673	
NiCr ₂ O ₄	8,30	1,673	
MgFe ₂ O ₄	8,36	1,697	} 1,694
FeFe ₂ O ₄	8,38	1,693	
CoFe ₂ O ₄	8,37	1,690	
NiFe ₂ O ₄	8,36	1,697	

UNE TELLE TRANSITION SE PRODUISANT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DES ECHANTILLONS DE COMPOSITION CONSTANTE, SEMBLE BIEN ENTRER DANS LE CADRE DE LA SYSTEMATIQUE DES TRANSITIONS DANS LES SOLIDES. PAR CONTRE, LA TRANSITION EN FONCTION DE LA COMPOSITION DES ECHANTILLONS, DU SPINELLE MIXTE INVERSE (CoFe_2O_4) AU SPINELLE MIXTE NORMAL (Co_3O_4) AVEC MODIFICATION IMPORTANTE DES FORCES DE LIAISON ET PROBABLEMENT MANIFESTATION DE LIAISONS COVALENTES, CONSTITUE UN ASPECT NOUVEAU DES PHENOMENES DE TRANSFORMATIONS DANS LES SOLIDES.

Dans les paragraphes précédents, c'est surtout l'étude radiocristallographique qui a fourni des renseignements sur la constitution des produits examinés; la connaissance de leur point de Curie ne nous permet pas de tirer autant de conclusions. Remarquons toutefois que la disparition des propriétés ferrimagnétiques des oxydes mixtes de Co Fe riches en cobalt et l'absence de ces mêmes propriétés dans Co_3O_4 peuvent avoir pour double origine la structure de spinelle normal et l'existence de liaisons de covalence dans le cas de Co_3O_4 .

Influence des substitutions sur la stabilité des solutions solides à base de Co_3O_4 .

La décomposition de Co_3O_4 en CoO suivant l'équation.



a lieu à 900°C à la pression atmosphérique, mais nous avons constaté que la substitution de fer, nickel, magnésium ou zinc au cobalt de Co_3O_4 (ou de CoO) modifie la température à laquelle se produit cette réaction.

1 - Dans le cas où l'on remplace du cobalt par du fer, cette température s'élève, d'autant plus que la teneur en cobalt est plus faible, et on observe l'existence d'oxydes mixtes à structure de spinelle aux températures supérieures à 900°C .

2 - Dans le cas où l'on remplace du cobalt par du nickel, du magnésium ou du zinc, la température de dissociation de Co_3O_4 s'abaisse d'autant plus que la teneur en cobalt est plus faible, et on observe l'existence de protoxydes mixtes au-dessous de 900°C .

La différence de comportement de ces deux types de solutions solides est due au fait que, dans le premier cas, FeO a une plus grande affinité pour l'oxygène que CoO , alors que dans le second cas CoO a une plus grande affinité pour l'oxygène (au-dessous de 900°C) que NiO , MgO ou ZnO qui ne peuvent pas s'oxyder davantage.

Il en résulte que, dans le système des oxydes de cobalt-fer, la formation d'oxydes mixtes du type spinelle est essentiellement causée par la présence de fer III, et que ces oxydes sont d'autant plus stables vis à vis d'une dissociation thermique qu'ils contiennent plus de fer.

Au contraire, dans tous les autres systèmes, la formation d'oxydes mixtes à structures de spinelle est conditionnée par l'existence de cobalt III et nous savons que cette condition nécessaire n'est pas suffisante. D'autre part les protoxydes mixtes tendent à s'oxyder aux températures inférieures à 900° C et à se décomposer comme l'on sait.

EN RESUME, LE NICKEL , LE MAGNESIUM ET LE ZINC STABILISENT LE COBALT A LA VALENCE 2+ SOUS FORME DE PROTOXYDES MIXTES SUSCEPTIBLES D'EXISTER EN DESSOUS DE 900° C, TANDIS QUE LE FER STABILISE LE COBALT A LA VALENCE 3+ SOUS FORME D'UNE PHASE SPINELLE MIXTE SUSCEPTIBLE D'EXISTER AU-DESSUS DE 900° C .

Note sur un aspect cinétique de la décomposition des solutions solides.

Remarquons que la décomposition d'un oxyde mixte à structure de spinelle en un protoxyde mixte ou en un mélange de protoxyde mixte et d'un autre spinelle mixte, selon le domaine de température où a lieu l'expérience, est lente. Ce phénomène s'observe en particulier dans le cas des oxydes mixtes de fer et de cobalt : l'existence des produits de décomposition à côté de l'oxyde mixte non encore décomposé prouve en effet qu'en tous les points du système la réaction ne s'est pas produite avec la même vitesse; il apparaît évident qu'elle a dû débiter en de petits éléments de volume de la matière, éléments qui jouent le rôle de GERMES .

CONCLUSIONS

L'idée directrice de ce travail a été d'étudier les possibilités de substitution de certaines catégories d'ions dans le réseau d'un oxyde métallique et l'incidence de ces substitutions sur la stabilité de la phase obtenue. L'oxyde métallique choisi pour effectuer cette étude a été l'oxyde mixte de cobalt, Co_3O_4 .

1 - Les systèmes d'oxydes de cobalt-fer, cobalt-nickel, cobalt-magnésium et cobalt-zinc ont été étudiés, en particulier à l'aide de différentes méthodes de diffractions des rayons X, et les diagrammes d'équilibre correspondants déterminés, en fonction de la teneur en cobalt et de la température.

2 - Certains composés mixtes ont été obtenus dans un état métastable à des températures peu élevées, grâce à un mode de préparation convenable. A cet effet, la décomposition par chauffage d'oxalates mixtes de cobalt-fer a été utilisée pour obtenir des solutions solides du type spinelle s'étendant de Fe_2O_3 à Co_3O_4 ; d'autre part, la décomposition par chauffage de mélanges de nitrates, a permis d'obtenir les composés NiCo_2O_4 et ZnCo_2O_4 (dont l'existence a été confirmée), ainsi que leurs solutions solides avec Co_3O_4 . Ces oxydes mixtes métastables ne peuvent être obtenus directement à partir des oxydes composants simples. Les méthodes utilisées fournissent des mélanges de constituants très divisés et dont le réseau cristallin est fortement perturbé, ce qui les rend très réactifs; elles conduisent ultérieurement, par réaction dans l'état solide, à la formation de composés hors d'équilibre et les préservent d'une décomposition rapide, grâce à l'inertie structurale bien connue des solides cristallisés.

3 - Les oxydes mixtes stables étudiés appartiennent à différents types de structures cristallines: les solutions solides non stoechiométriques Fe_2O_3 - CoFe_2O_4 et les solutions solides de substitution CoFe_2O_4 - Co_3O_4 ont la structure cubique du spinelle. Les solutions solides de FeO , NiO , MgO et ZnO dans CoO sont cubiques à faces centrées. Les solutions solides de CoO dans ZnO sont hexagonales.

4 - Les paramètres cristallins des différents oxydes, simples et mixtes, ont été déterminés avec précision (atteignant $\pm 0,002 \text{ \AA}$) par diffraction des rayons X. Pour les oxydes mixtes de cobalt-fer, qui sont ferrimagnétiques, la température de Curie a également été déterminée.

5 - D'après l'étude des domaines de stabilité et des variations de propriétés des diverses solutions solides à base de Co_3O_4 , la constitution et la structure de cet oxyde sont discutées. On conclut

que Co_3O_4 est constitué par du cobalt bivalent et trivalent, qu'il appartient à la classe des spinelles II - III du type normal (cobalt bivalent dans les lacunes tétraédriques) et que les forces de liaison n'y sont pas purement ioniques.

6 - La substitution de fer, nickel, magnésium ou zinc au cobalt de Co_3O_4 modifie la température de dissociation de cet oxyde qui est de 900°C à la pression atmosphérique. La dissociation a lieu conformément à l'équation générale suivante :



Un élément comme le fer, susceptible de former des oxydes mixtes à structure de spinelle stables alors que ses protoxydes mixtes sont oxydables et instables, élève la température de dissociation de Co_3O_4 en stabilisant la valence III du cobalt.

Au contraire, des éléments comme le nickel, le magnésium ou le zinc, qui donnent un seul oxyde stable dans lequel ils sont bivalents, stabilisent la valence II du cobalt et abaissent la température de dissociation de Co_3O_4 .

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - BARTH et POSNJACK -
 Z. Krist 82 (1932) 325.

- 2 - BAUDISCH et WELO -
 Naturwiss. 13 (1925) 749.
 Phil. Mag. (VI) 50 (1925) 399.

- 3 - BENARD -
 a - Thèse Paris 1939 Ann. Chimie 12 (1939) 5.
 b - Bull. Soc. Chim. Fr. 1949 D 110.
 c - Bull. Soc. Chim. Fr. 1951 M 295.

- 4 - BREWER -
 Chemical Reviews 52 (fev. 1953) 1 - 76.

- 5 - BULGAKOVA , GERASIMOV , SIMANOV et KLYACHKO-GURWICH -
 Zhur. Obsheei Khim 18 (1948) 154.
 19 (1949) 219.
 Chemical Abstracts 1949 - 3304 h et 5355a.

- 6 - CHAUDRON -
 a - Ann. Chimie (IX) 16 (1921) 531.
 b - C.R. 172 (1921) 152.

- 7 - DARKEN et GURRY -
 J. Amer. chem. Soc. 67 (1945) 1398.

- 8 - DUFAU -
 Ann. Chim. et Phys. (VII) 12 (1897) 257.

- 9 - FAIVRE -
 Thèses Paris 1943.

- 10 - FALLOT et MARONI -
 J. Phys. Rad. 12 (1951) 256.

- 11 - GOLDSCHMIDT -
 Skrifter Norske Videnskaps Akad-Oslo.
 I. Matem. Naturvidklasse (1926).

- 12 - GUILLAUD et CREVAUX -
 C.R. 230 (1950) 1256.

- 13 - HAEGG -
 Z. Physik Chem. B.29 (1935) 95.

14 - HEDVALL -

a - Z. Anorg. Chem.	<u>86</u>	(1914)	201.
	<u>93</u>	(1915)	313.
b - Z. Anorg. Chem.	<u>86</u>	(1914)	296.
c - Z. Anorg. Chem.	<u>92</u>	(1915)	381.

15 - HOLGERSSON et KARLSSON -

a - Z. Anorg. Chem.	<u>182</u>	(1929)	255.
b - Z. Anorg. Chem.	<u>133</u>	(1929)	386.

16 - HUGGETT et CHAUDRON -

C.R.	<u>186</u>	(1928)	1617.
------	------------	--------	-------

17 - JETTE et FOOTE -

J. Chem. Physics	<u>1</u>	(1933)	29.
------------------	----------	--------	-----

18 - LANGE -

Die Thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde.
(Springer 1949, Berlin, Göttingen , Heidelberg).

19 - MICHEL et CHAUDRON -

C.R.	<u>201</u>	(1935)	1191.
------	------------	--------	-------

20 - NATTA et PASSERINI -

Strukturbericht	<u>II</u>	(1928-32)	479.
Gazz. Chim. Ital.	<u>59</u>	(1929)	620.

21 - NATTA et STRADA -

C. Zentralblatt	(3)	(1929)	370.
Atti R. Accad. Lincei (Roma)	Rend (6)		
7	(1928)	1024 .	

22 - ROBIN -

a - C.R.	<u>235</u>	(1952)	1301.
b - C.R.	<u>236</u>	(1953)	204.
c - Bull. Soc. Chim. Fr.	1953 M.	(a paraitre)	

23 - ROBIN et BENARD -

a - C.R.	<u>232</u>	(1951)	1830.
b - C.R.	<u>234</u>	(1952)	734.
c - C.R.	<u>234</u>	(1952)	956.

24 - SERRES Mlle -

C.R.	<u>193</u>	(1931)	1327.
------	------------	--------	-------

25 - VEGARD -

Z. Physik	<u>5</u>	(1921)	17.
-----------	----------	--------	-----

26 - VERWEY , BRAUN , GORTER , ROMEYN et VAN SANTEN -

Z. Physik Chem.	<u>198</u>	(1951)	6.
-----------------	------------	--------	----

- 27 - VERWEY et de BOER -
..... Rec. Trav. Chim. P.B. 55 (1936) 531.
- 28 - VERWEY , HAAYMAN , ROMFYN et Van OOSTERHOUT -
..... Philips Research Repts 5 (1950) 173.
- 29 - WYCKOFF -
..... Crystal Structures (Interscience -
New-York - Londres - 1951).

A N N E X E

EXPRESSION DE LA PROPORTION D'OXYGENE CONTENUE DANS LES OXYDES MIXTES A BASE D'OXYDE DE COBALT

I - Cas des oxydes mixtes de cobalt-fer .

Nous avons vu que nous avons deux types de solutions solides : une solution solide à structure de spinelle et une solution solide à structure de protoxyde.

Dans la solution solide à structure de spinelle, on doit considérer, selon le domaine de composition, entre 0 et 33,3 % Co une solution solide formulable.

$$\text{Co}_x\text{Fe}_{\frac{8-2x}{3}}\text{O}_4 \text{ avec } x = \frac{8C}{300-C} \text{ (et } C = \frac{100 \text{ atomes Co}}{\text{atomes (Fe + Co)}} \text{)}$$

et entre 33,3 et 100 % Co , une solution solide formulable

$$\text{Co}_{1+2y}\text{Fe}_{2-2y}\text{O}_4 \text{ avec } y = \frac{3C - 100}{200}$$

De son côté, la solution solide à structure de protoxyde peut être représentée par $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}$, en première approximation , en admettant que le protoxyde mixte est bien stoechiométrique; ici

$$z = \frac{100-C}{C}$$

De ces formules, on déduit que le rapport

$$\rho = \frac{\text{atomes oxygène}}{\text{atomes (Fe+Co)}} \text{ est donné par}$$

$$\rho = \frac{12}{3 + x} \text{ pour la première solution solide}$$

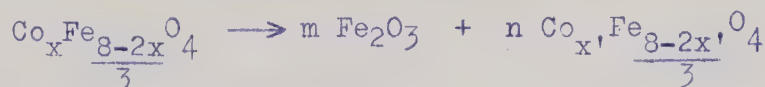
$$\rho = 1,33 \text{ pour la seconde , et}$$

$$\rho = 1,00 \text{ pour la troisième.}$$

Dans la première solution solide, ρ varie de 1,50 (pour $x = 0$, cas de Fe_2O_3) à 1,33 (cas de $x = 1$, c'est-à-dire CoFe_2O_4)

en fonction de la composition, ce qui est la propriété caractéristique d'une solution solide non stoechiométrique.

Lorsqu'une solution solide contenant moins de 33,3 % Co se décompose, cette décomposition peut être représentée par :



$$\text{où} \quad n = \frac{x}{x'} \quad \text{et} \quad m = \frac{4}{3} \cdot \frac{x'-x}{x}$$

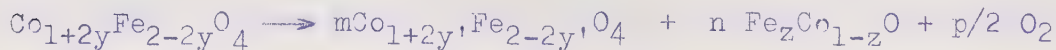
x' est donné par l'expérience pour une température déterminée . Par exemple, à 720° C , $x' = 1$; à 1.000° C , $x' = 0,89$.

Mais on constate que le rapport global ρ du nombre d'atomes d'oxygène au nombre d'atomes métalliques, pour un échantillon de composition donnée, est toujours représenté par le même nombre que dans le cas d'un oxyde mixte monophasé de même composition, où ρ est le rapport vrai caractéristique de cet oxyde mixte. Donc, dans ce domaine, quelle que soit la température, la variation de ρ en fonction de C sera toujours représentée par la même loi.

Dans le cas de solutions solides $\text{Co}_{1+2y}\text{Fe}_{2-2y}\text{O}_4$ (de 33,3 à 100 % Co) ρ est constant; quelle que soit la composition de l'oxyde mixte à l'intérieur des limites données. Dans le cas où cette solution solide se dédouble en deux phases à structure de spinelle le rapport reste toujours le même.

Pour que ce rapport varie, il faut que la solution solide se décompose avec perte d'oxygène, ce qui se produit au-dessus de 900° C, où apparaît du protoxyde mixte.

Si la réaction est totale, on peut écrire :



$$\text{avec} \quad y' < y < 1-z$$

$$m = \frac{3z + 2y - 2}{3z + 2y' - 2}$$

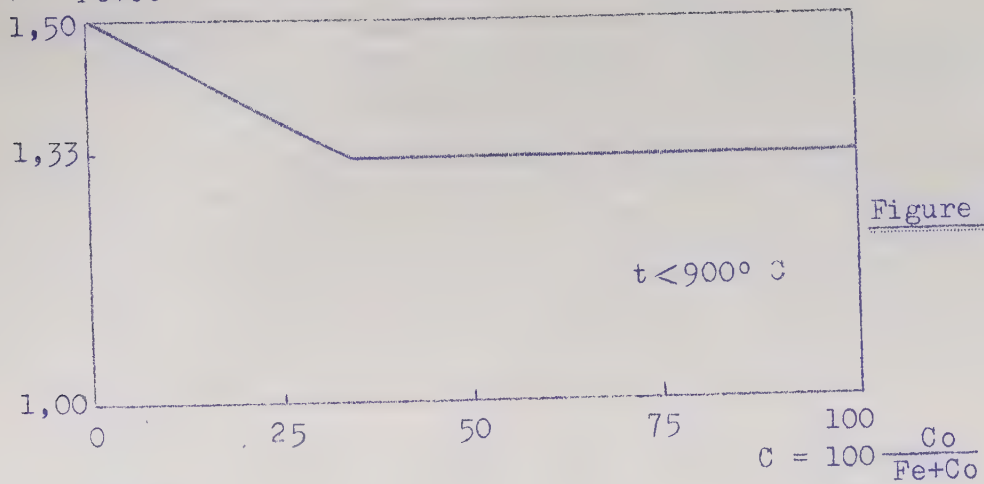
$$n = \frac{6(y'-y)}{3z + 2y' - 2}$$

$$\text{et} \quad p = \frac{2(y'-y)}{3z + 2y' - 2}$$

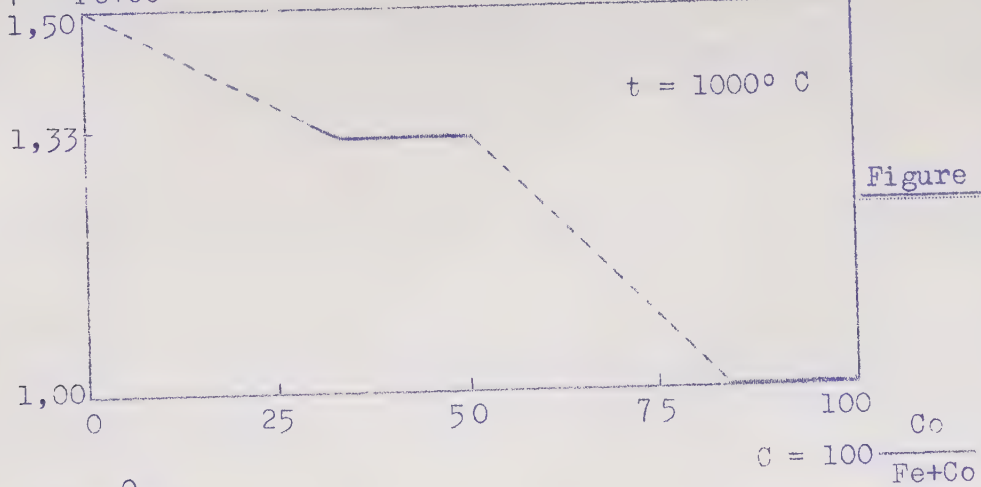
Dans ce cas, le rapport ρ est un rapport global et , en fonction de la composition des échantillons biphasés (dans l'état solide) en équilibre à une température donnée, ce rapport varie progressivement de 1,33 à 1,00 .

Lorsque la température est inférieure à 900° C, la variation

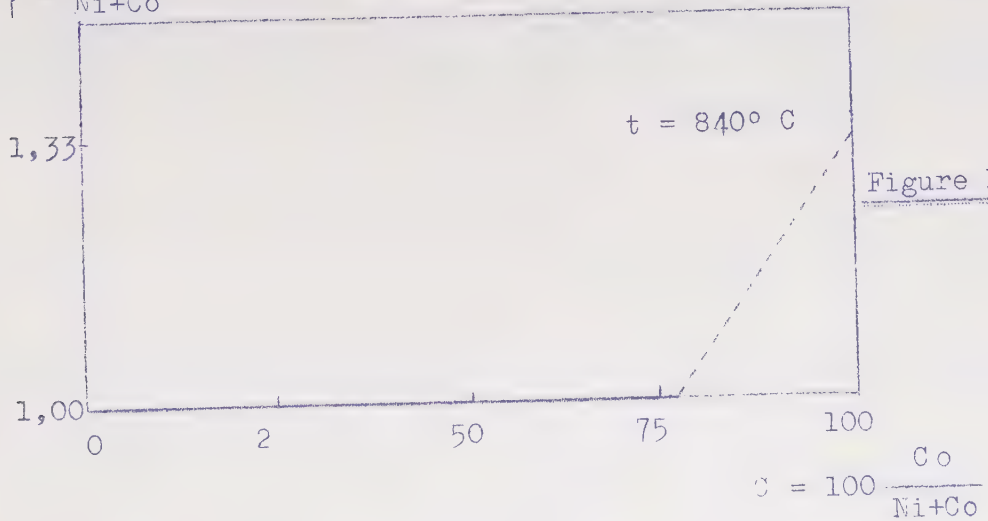
$$\rho = \frac{O}{Fe+Co}$$



$$\rho = \frac{O}{Fe+Co}$$



$$\rho = \frac{O}{Ni+Co}$$



de ρ (vrai ou global) en fonction de la composition C peut être représentée par la courbe de la figure 17.

A la température de 900°C , cette variation peut être représentée par la même courbe, mais à laquelle il convient d'ajouter le point $C = 100$, $\rho = 1,00$ correspondant à CoO .

Dans le cas où la température est supérieure à 900°C , par exemple 1.000°C , où l'on sait que les limites des domaines biphasés sont à 30 % Co pour le domaine $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha + \text{spinelles}$, et à 51 et 90 % Co pour le domaine spinelle mixte + protoxyde mixte, la variation de ρ en fonction de la composition peut être représentée par la courbe de la figure 18 ; sur cette dernière courbe, les traits pleins représentent les valeurs de ρ vrai (échantillons monophasés), et les lignes en pointillé, les valeurs de ρ global (échantillons biphasés).

D'une façon générale, pour une température donnée supérieure à 900°C , la variation de ρ global en fonction de la composition entre 1,33 et 1,00 peut être représentée simplement en reliant par une droite les points : ($C = C_{\text{sp}}$, $\rho = 1,33$) et ($C = C_{\text{proto}}$, $\rho = 1,00$). C_{sp} et C_{proto} représentent respectivement les compositions limites (accessibles à l'expérience) des phases spinelle mixte et protoxyde mixte à la température considérée. Les différentes isothermes peuvent donc être obtenues très facilement.

Cas des oxydes mixtes de cobalt-nickel, de cobalt-magnésium et de cobalt-zinc.

La représentation de ρ en fonction de C s'effectue de la même façon que dans le cas des oxydes mixtes de cobalt-fer à chaque température déterminée. Pour les phases protoxydes, en admettant qu'il n'y a pas d'écart à la stoechiométrie, $\rho = 1$ quelle que soit la composition. Pour les phases spinelles (Co_3O_4 ou spinelle mixte, stable ou métastable) $\rho = 1,33$.

La variation de ρ global dans le cas d'échantillons constitués par un spinelle et un protoxyde peut être représentée simplement comme dans le cas des oxydes de cobalt-fer, en reliant par un segment de droite les points.

$$(C_{\text{proto}}, \rho = 1,00) \quad \text{et} \quad (C_{\text{sp}}, \rho = 1,33)$$

où C_{proto} et C_{sp} représentent les compositions limites des phases protoxyde et spinelle mixtes.

La figure 19 donne à titre d'exemple cette variation de ρ en fonction de C pour le système oxyde de cobalt-oxyde de nickel à 840°C où

$$C_{\text{proto}} = 77 \% \text{ Co et } C_{\text{sp}} \text{ est voisin de } 100 \% \text{ Co } (\text{Co}_3\text{O}_4).$$



DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ETUDE DES OXYDES METALLIQUES PAR SPECTROGRAPHIE X

Vu et approuvé :

Paris, le 3 Novembre 1953
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET

Vu

et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean SARRAILH

